

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.06.003>

УДК 546.43'654'682

Ю.О. Тітов<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-9900-3751>

В.В. Чумак<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-5892-3703>

Д.А. Стратійчук<sup>3</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-4911-5629>

Н.Ю. Струтинська<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-9738-9689>

<sup>1</sup> Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна

<sup>2</sup> Житомирський державний університет ім. Івана Франка, Житомир, Україна

<sup>3</sup> Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ, Україна

E-mail: titov1952@ukr.net

## Поліморфна модифікація високого тиску п'ятишарових сполук типу $A_n B_n O_{3n+2}$

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником

Досліджено фазові співвідношення у двофазних (фаза зі структурою типу пірохлору + слідові кількості фази з шаруватою перовськітоподібною структурою) полікристалічних зразках валового складу  $A^{II}Sm_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) та  $Sm_5Ti_4FeO_{17}$  і  $Sm_5Ti_4GaO_{17}$  після їх оброблення за умов високого тиску та температури ( $8,5 \cdot 10^9$  Па,  $1770 \text{ K} \leq T \leq 2170 \text{ K}$ ) і подальшого загартування до кімнатних умов. На прикладі  $Sm_5Ti_4GaO_{17}$  вперше показано принципову можливість отримання поліморфних модифікацій високого тиску з п'ятишаровою структурою типу  $A_n B_n O_{3n+2}$ . Кристалографічні параметри моноклінної модифікації високого тиску  $Sm_5Ti_4GaO_{17}$ :  $a = 0,7662(2)$  нм,  $b = 3,1428(4)$  нм,  $c = 0,5442(2)$  нм,  $\angle \gamma = 97,03(8)^\circ$ ,  $Z = 4$ . Зворотний перехід метастабільної в звичайних умовах модифікації високого тиску  $Sm_5Ti_4GaO_{17}$  у модифікацію зі структурою типу пірохлору відбувається за атмосферного тиску і температури  $\geq 1070 \text{ K}$ , а його природа близька до переходів другого роду.

**Ключові слова:** сполуки типу  $A_n B_n O_{3n+2}$ , шарувата перовськітоподібна структура, модифікації високого тиску.

**Вступ.** Структурні особливості представників сімейства сполук типу  $A_n B_n O_{3n+2}$  із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС), зокрема наявність у них двовимірних перовськітоподібних блоків із  $n$  ( $n = 2 \div 6$ ) шарів сполучених вершинами деформованих октаедрів  $BO_6$ , обумовлюють формування у них комплексу електрофізичних, оптичних та

Цитування: Тітов Ю.О., Чумак В.В., Стратійчук Д.А., Струтинська Н.Ю. Поліморфна модифікація високого тиску п'ятишарових сполук типу  $A_n B_n O_{3n+2}$ . *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2024. № 6. С. 3—9. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.06.003>

© Видавець ВД «Академперіодика» НАН України, 2024. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

каталітичних властивостей [1, 2] і дають підстави віднести їх до одних з найперспективніших матеріалів для нової техніки.

Одним із шляхів збільшення числа сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  із ШПС є перетворення відомих модифікацій сполук і фаз у поліморфну модифікацію високого тиску (МВТ) з ШПС за умов високих тиску та температури внаслідок більш щільної упаковки атомів в останній.

Так, автори робіт [3—6] на основі аналізу залежностей  $V_{\text{ел.ком}} = f(R_{\text{Ln}})$  для титанатів  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  з ШПС ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ ) і зі структурою типу пірохлору (ПХ) ( $\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Lu}$ ) та танталатів  $\text{LnTaO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) з ШПС і зі структурою фергюсоніту ( $\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Lu}$ ) дійшли висновку, що сполуки  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Lu}$ ) та  $\text{LnTaO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Lu}$ ) можуть бути переведені за умов високого тиску в МВТ з ШПС, оскільки екстрапольовані значення об'ємів елементарних комірок їх очікуваних МВТ з ШПС менші, ніж у вихідних сполук  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Lu}$ ) та  $\text{LnTaO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Lu}$ ). Ця гіпотеза була ними підтверджена на прикладі одержання шляхом загартування МВТ  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (від  $5,4 \cdot 10^9$  Па, 1660 К) [3], МВТ  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (від  $8 \cdot 10^9$  Па, 2020 К) [4] з чотиришаровою ( $n = 4$ ) ШПС та МВТ  $\text{NdTaO}_4$  (від  $8 \cdot 10^9$  Па, 1770 К) [5] з двошаровою ( $n = 2$ ) ШПС. У результаті оброблення фергюсонітної модифікації  $\text{LaNbO}_4$  за тиску  $8 \cdot 10^9$  Па і температури 1570 К з подальшим її загартуванням також одержано МВТ  $\text{LaNbO}_4$  з двошаровою ( $n = 2$ ) ШПС [6].

Крім того, в роботах [7, 8] показано, що оброблення за умов високих тиску і температури з подальшим загартуванням двофазних (фаза зі структурою типу ПХ + фаза із ШПС) зразків валового складу  $A_2B_2O_7$  призводить до перетворення їх у однофазні зразки із чотиришаровою ШПС (фази  $\text{CaLaTiTaO}_7$  та  $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) або до істотного збільшення області фаз із чотиришаровою ШПС (фази  $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ln}^I = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ )).

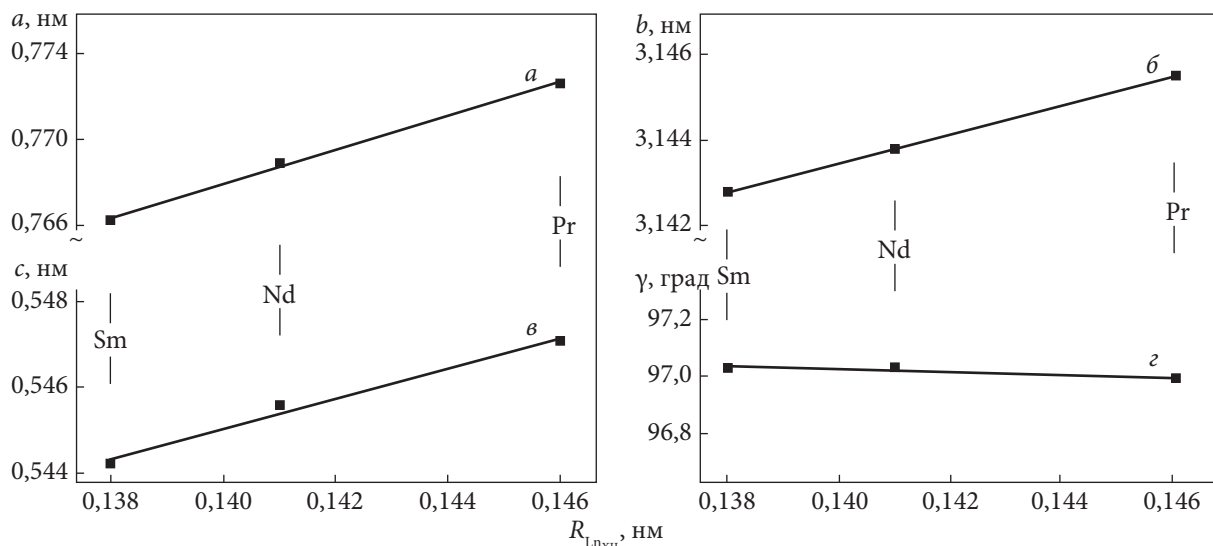
Оскільки всі відомі сполуки типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  ( $n = 2 \div 6$ ) із ШПС мають низку цінних функціональних властивостей [1, 2], становило інтерес з'ясувати можливість одержання нових МВТ сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  з іншим, ніж  $n = 2$  та 4, числом октаедрів  $\text{BO}_6$  у перовскітоподібному блоці.

**Мета** даної роботи — дослідження можливості одержання п'ятишарових ( $n = 5$ ) МВТ сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  із ШПС шляхом оброблення зразків з іншим типом структури за умов високих тиску та температури.

**Матеріали і методи.** Вихідні полікристалічні зразки валового складу  $A^{\text{II}}\text{Sm}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) та  $\text{Sm}_5\text{Ti}_4\text{BO}_{17}$  ( $B = \text{Fe}, \text{Ga}$ ) одержували термообробкою шихти спільно осаджених компонентів як описано в [9—12].

Оброблення двофазних зразків валового складу  $A^{\text{II}}\text{Sm}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  та  $\text{Sm}_5\text{Ti}_4\text{BO}_{17}$  за умов високого тиску (до  $8,5 \cdot 10^9$  Па) і температури (до 2170 К) проводили протягом 1 хв на пресі зусиллям 10 МН з використанням апарата високого тиску типу ковадла із заглибленням у формі тороїду з реакційним об'ємом  $1 \text{ см}^3$ . Використовували чарунку високого тиску з літографського каменю з графітовим нагрівачем. Зразки загартувували шляхом послідовного скидання температури (400—500 К/с), а потім тиску. Рентгенографічні дослідження зразків виконували на дифрактометрі ДРОН-3 ( $\text{Cu K}_\alpha$ -випромінювання).

**Результати і їх обговорення.** У зв'язку з відсутністю індивідуальних оксидних сполук загального складу  $A_5B_5O_{17}$  з іншим і менш щільним, ніж ШПС, типом структури як вихідні об'єкти для оброблення високим тиском нами були вибрані зразки валового



Залежності параметрів елементарних моноклінних комірок  $Pr_5Ti_4GaO_{17}$ ,  $Nd_5Ti_4GaO_{17}$  та модифікації високого тиску  $Sm_5Ti_4GaO_{17}$  від величини кристалічного іонного радіуса атома РЗЕ ( $a = f(R_{LnXII})$  ( $a$ ),  $b = f(R_{LnXII})$  ( $b$ ),  $c = f(R_{LnXII})$  ( $c$ ),  $\angle\gamma = f(R_{LnXII})$  ( $\gamma$ ))

**Результати індексування дифрактограми загартованого від температури 1970 К і тиску  $8,5 \cdot 10^9$  Па зразка валового складу  $Sm_5Ti_4GaO_{17}$**

$d_{експ}$ , нм	$I/I_0$	$hkl$	$d_{роzp}$ , нм	$d_{експ}$ , нм	$I/I_0$	$hkl$	$d_{роzp}$ , нм
0,410	30	0-5-1	0,409	0,2559	32	400	0,2562
0,380	8	200	0,379	0,2354	23	331	0,2346
0,312	42	0.10.0	0,313	0,2217	8	2-22	0,2213
0,309	15	311	0,310	0,2212	11	202	0,2215
0,307	10	2-31	0,306	0,2056	24	0.10.2	0,2053
0,307	11	211	0,308	0,19236	29	-420	0,19145
0,2957	100	222	0,2961	0,18861	13	0.12.2	0,18843
0,2923	22	091	0,2919	0,18179	53	440	0,18183
0,2911	43	2-51	0,2908	0,16349	6	-4.12.0	0,16325
0,2909	31	231	0,2905	0,15782	10	4-22	0,15736
0,2904	10	260	0,2901	0,15675	8	2-73	0,15692
0,2723	26	00-2	0,2719	0,15638	8	253	0,15662
0,2709	8	0-1-2	0,2711	0,15446	46	622	0,15451
0,2684	28	2-71	0,2687	0,14873	23	444	0,14881
0,2679	34	251	0,2685	0,14027	7	4.-12.2	0,14038

Фаза з п'ятишаровою ШПС  
 $(a = 0,7662(2)$  нм,  $b = 3,1428(4)$  нм,  
 $c = 0,5442(2)$  нм,  $\angle\gamma = 97,03(8)^\circ$ )

Фаза зі структурою типу ПХ  
 $(a = 1,0245(4)$  нм)

Примітка. Відбиття фази зі структурою пірохлору виділені в таблиці курсивом.

складу  $A^{II}Sm_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) та  $Sm_5Ti_4BO_{17}$  ( $B = Fe, Ga$ ), які в разі синтезу за умов звичайного тиску є двофазними (фаза зі структурою типу (ПХ) + слідові кількості фази з ШПС). Величини співвідношень  $\bar{R}_{A_{XII}} / \bar{R}_{B_{VI}}$  для них лише незначно менші за визначені в роботах [9—12] мінімально можливі значення для відповідних твердих розчинів з п'ятишаровою ШПС складу  $A^{II}Ln_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  та  $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ,  $Ln = La - Nd$ ,  $Ln^I = Pr - Yb$ ).

Рентгенофазовий аналіз загартованих від тиску  $8,5 \cdot 10^9$  Па і температур  $\leq 2170$  К зразків валового складу  $A^{II}Sm_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) та  $Sm_5Ti_4FeO_{17}$  не виявив будь-яких істотних кількісних змін їх фазового складу. Оброблення ж двофазних (фаза зі структурою типу ПХ + домішка фази з п'ятишаровою ШПС) зразків складу  $Sm_5Ti_4GaO_{17}$  під тиском  $8,5 \cdot 10^9$  Па і за температур 1770—2170 К з подальшим їх загартуванням призводить до значного (більше ніж на порядок) збільшення вмісту фази з п'ятишаровою ШПС з одночасним зменшенням кількості фази зі структурою типу ПХ. Максимальний (до  $\sim 50$  мас. %) кількісний вміст фази з п'ятишаровою ШПС виявлено в зразку, загартованому від тиску  $8,5 \cdot 10^9$  Па і температури 1970 К (таблиця). Набір відбиттів метастабільної п'ятишарової фази високого тиску повністю аналогічний такому на дифрактограмах стабільних п'ятишарових модифікацій  $Ln_5Ti_4GaO_{17}$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) [12] і був проіндексований у моноклінній сингонії (див. таблицю).

Через складну будову ШПС усі представники сімейства сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  належать до сполук сталого стехіометричного складу, в яких практично відсутня область гомогенності. Це дає підстави для висновків, що склад фази високого тиску з п'ятишаровою ШПС відповідає стехіометрії сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$ , валовому складу вихідного зразка —  $Sm_5Ti_4GaO_{17}$  і що ця фаза є поліморфною МВТ титанатогалату самарію  $Sm_5Ti_4GaO_{17}$  ( $A_nB_nO_{3n+2}$  з  $n = 5$ ).

Аналіз кристалографічних параметрів елементарних моноклінних комірок стабільних модифікацій  $Ln_5Ti_4GaO_{17}$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) [12] та одержаної МВТ  $Sm_5Ti_4GaO_{17}$  показав їх чітку прямо пропорційну залежність від величини кристалічного іонного радіуса атома РЗЕ (рисунок), що також підтверджує утворення за умов високих тиску і температури першої п'ятишарової поліморфної МВТ сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  —  $Sm_5Ti_4GaO_{17}$ .

Дослідження термічної стійкості (прожарювання через 100 К протягом 2 год) зразків валового складу  $Sm_5Ti_4GaO_{17}$ , підданих баричному обробленню, показало незмінність їх якісного та кількісного фазового складу до  $\sim 1070$  К. Відпал цих зразків ( $\sim 50$  % модифікації із ШПС +  $\sim 50$  % модифікації зі структурою типу ПХ) за умов звичайного тиску і температур 1070—1170 К зумовлює зменшення вмісту модифікації з ШПС та збільшення вмісту модифікації зі структурою ПХ, при цьому величини параметрів їх елементарних комірок у двофазних зразках залишаються практично незмінними. За температури  $> 1170$  К модифікація зі структурою ПХ знову домінує (вміст  $\gg 90$  %).

Такий характер термічної поведінки свідчить про метастабільність модифікації високого тиску  $Sm_5Ti_4GaO_{17}$  за нормальних умов, а розтягнутість зворотного переходу (ШПС  $\rightarrow$  структура типу ПХ) у часі і за температурою — про його близькість до переходів другого роду і обумовлена значними відмінностями будови структур типу ШПС та ПХ.

Вірогідними причинами неповноти переходу структура типу ПХ  $\rightarrow$  ШПС для зразка валового складу  $Sm_5Ti_4GaO_{17}$ , а також негативних результатів для зразків валового складу  $A^{II}Sm_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) та  $Sm_5Ti_4FeO_{17}$  можуть бути недостатність застосованого

тиску ( $8,5 \cdot 10^9$  Па) або нестійкість метастабільних п'ятишарових МВТ  $A_5B_5O_{17}$  за умов звичайного тиску.

**Висновок.** Одержані для зразка валового складу  $Sm_5Ti_4GaO_{17}$  дані вперше показали принципову можливість одержання п'ятишарових модифікацій високого тиску сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$ , які є метастабільними за звичайних умов і за підвищених температур зазнають зворотного поліморфного переходу.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K. Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type  $A_nB_nO_{3n+2}$ ,  $A'_kA_{k-1}B_kO_{3k+1}$  and  $A_mB_{m-1}O_{3m}$ . *Prog. Solid State Chem.* 2008. **36**, № 4. P. 253—387. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2008.10.001>
2. Schaak R.E., Mallouk T.E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions. *Chem. Mater.* 2002. **14**, № 4. P. 1455—1471. <https://doi.org/10.1021/cm010689m>
3. Bocquillon G., Queyroux F., Susse C., Collongues R. Transformation de phase sous pression du composé pyrochlore  $Sm_2Ti_2O_7$ . *C. R. Acad. Sci.* 1971. **C272**, № 7. P. 572—575.
4. Сыч А.М., Стефанович С.Ю., Титов Ю.А., Бондаренко Т.Н., Мельник В.М. Фаза  $Eu_2Ti_2O_7$ , полученная при высоких давлениях и ее сегнетоэлектрические свойства. *Неорган. матер.* 1991. **27**, № 12. С. 2597—2599.
5. Titov Y.A., Sych A.M., Sokolov A.N., Kapshuk A.A., Markiv V.Ya., Belyavina N.M. Crystal structure of the high-pressure modification of  $NdTaO_4$ . *J. Alloys Compd.* 2000. **311**, № 2. P. 252—255. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01043-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01043-4)
6. Titov Y.A., Sych A.M., Sokolov A.N., Markiv V.Ya., Belyavina N.N., Kapshuk A.A. Crystal structure of the high-pressure modification of  $LaNbO_4$ . *High Pressure Research.* 2001. **21**. P. 175—181. <https://doi.org/10.1080/08957950108201022>
7. Бондаренко Т.Н., Дзегановский В.П., Синельниченко А.К., Сыч А.М., Титов Ю.А., Мельник В.М. Рентгеноэлектронные спектры фазы высокого давления  $CaLaTiTaO_7$ . *Высокие давления и свойства материалов*. Киев: ИПМ АН УССР, 1988. С. 110—115.
8. Сыч А.М., Титов Ю.А., Бондаренко Т.Н., Мельник В.М. Фазовые соотношения в  $(Ln_{1-x}Ln^I_x)_2Ti_2O_7$  при высоких давлениях. *Неорган. матер.* 1994. **30**, № 6. С. 838—840.
9. Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Чумак В.В. Умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій перовскітоподібній структурі  $CaLn_4Ti_5O_{17}$ . *Укр. хим. журн.* 2006. **72**, № 7. С. 3—6.
10. Тітов Ю., Слободяник М., Чумак В. Ізовалентне заміщення атомів РЗЕ у п'ятишаровій перовскітоподібній структурі  $SrLn_4Ti_5O_{17}$ . *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія.* 2006. № 43. С. 5—7.
11. Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Чумак В.В. Умови ізовалентного заміщення атомів рідкісноземельних елементів у п'ятишаровій перовскітоподібній структурі  $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ . *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2006. № 11. С. 163—167.
12. Тітов Ю.О., Белявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Чумак В.В. Кристалічна структура  $Ln_5Ti_4GaO_{17}$  ( $Ln = Pr, Nd$ ). *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2006. № 8. С. 181—186.

Надійшло до редакції 24.09.2024

## REFERENCES

1. Lichtenberg, F., Herrnberger, A. & Wiedenmann, K. (2008). Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type  $A_nB_nO_{3n+2}$ ,  $A'_kA_{k-1}B_kO_{3k+1}$  and  $A_mB_{m-1}O_{3m}$ . *Prog. Solid State Chem.*, 36, No. 4, pp. 253-387. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2008.10.001>
2. Schaak, R. E. & Mallouk, T. E. (2002). Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions. *Chem. Mater.*, 14, No. 4, pp. 1455-1471. <https://doi.org/10.1021/cm010689m>
3. Bocquillon, G., Queyroux, F., Susse, C. & Collongues, R. (1971). Transformation de phase sous pression du composé pyrochlore  $Sm_2Ti_2O_7$ . *C. R. Acad. Sci.*, C272, No. 7, pp. 572-575.
4. Sych, A. M., Stefanovich, S. Y., Titov, Y. A., Bondarenko, T. N. & Melnik, V. M. (1991).  $Eu_2Ti_2O_7$  phase produced at high-pressures and its ferroelectric properties. *Inorganic Materials*, 27, No. 12, pp. 2229-2230 (in Russian).
5. Titov, Y. A., Sych, A. M., Sokolov, A. N., Kapshuk, A. A., Markiv, V. Ya. & Belyavina, N. M. (2000). Crystal structure of the high-pressure modification of  $NdTaO_4$ . *J. Alloys Compd.*, 311, No. 2, pp. 252-255. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01043-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01043-4)
6. Titov, Y. A., Sych, A. M., Sokolov, A. N., Markiv, V. Ya., Belyavina, N. M. & Kapshuk, A. A. (2001). Crystal structure of the high-pressure modification of  $LaNbO_4$ . *High Press. Res.*, 21, pp. 175-181. <https://doi.org/10.1080/08957950108201022>
7. Bondarenko, T. N., Dzegantovski, V. P., Sinelnichenko, A. K., Sych, A. M., Titov, Yu. A. & Melnik, V. M. (1988). X-ray electron spectra of the high-pressure  $CaLaTiTaO_7$  phase. In *High pressures and material properties* (pp. 110-115). Kyiv: IPMS AS USSR (in Russian).
8. Sych, A. M., Titov, Y. A., Bondarenko, T. N. & Melnik, V. M. (1994). Phase relations in  $(Ln_{1-x}Ln^I_x)_2Ti_2O_7$  at high pressures. *Inorganic Materials*, 30, No. 6, pp. 838-840 (in Russian).
9. Titov, Y. A., Slobodyanik, M. S. & Chumak, V. V. (2006). Conditions of isovalent substitution of REE atoms in five-slab perovskite-like structure of  $CaLn_4Ti_5O_{17}$ . *Ukr. Chem. J.*, 72, No. 7, pp. 3-6 (in Ukrainian).
10. Titov, Y., Slobodyanik, M. & Chumak, V. (2006). Isovalent substitution of REE atoms in a five-layer perovskite-like structure of  $SrLn_4Ti_5O_{17}$ . *Bulletin of the Taras Shevchenko National University of Kyiv. Chemistry*, No. 43, pp. 5-7 (in Ukrainian).
11. Titov, Y. A., Slobodyanik, M. S. & Chumak, V. V. (2006). The condition of izovalent substitution of REE atoms in five-slabs layer perovskite-like structure of  $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ . *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 11, pp. 163-167 (in Ukrainian).
12. Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S. & Chumak, V. V. (2006). Crystal structure of  $Ln_5Ti_4GaO_{17}$  ( $Ln = Pr, Nd$ ). *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 8, pp. 181-186 (in Ukrainian).

Received 24.09.2024

Y.A. Titov<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-9900-3751>

V.V. Chumak<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-5892-3703>

D.A. Stratiichuk<sup>3</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-4911-5629>

N.Yu. Strutynska<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-9738-9689>

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>Zhytomyr Ivan Franko State University, Zhytomyr, Ukraine

<sup>3</sup>V. Bakul Institute for Superhard Materials of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

E-mail: titov1952@ukr.net

## POLYMORPHIC HIGH PRESSURE MODIFICATION OF FIVE-SLAB $A_nB_nO_{3n+2}$ COMPOUNDS

Phase relations in two-phase (phase with pyrochlore-type structure + trace amounts of phase with slab perovskite-like structure) polycrystalline samples of general composition  $A^{II}Sm_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ),  $Sm_5Ti_4FeO_{17}$  and  $Sm_5Ti_4GaO_{17}$  after their processing at high pressure and temperature ( $8.5 \cdot 10^9$  Pa,  $1770 \text{ K} \leq T \leq 2170 \text{ K}$ ) and subsequent quenching to room conditions have been investigated. On the example of  $Sm_5Ti_4GaO_{17}$ , the principal possibility of obtaining high-pressure polymorphic modifications with a five-slab structure of  $A_nB_nO_{3n+2}$  type has been shown for the first time. The crystallographic parameters of the monoclinic high-pressure modification of  $Sm_5Ti_4GaO_{17}$  are:  $a = 0.7662(2)$  nm,  $b = 3.1428(4)$  nm,  $c = 0.5442(2)$  nm,  $\angle\gamma = 97.03(8)^\circ$ ,  $Z = 4$ . The reverse transition of metastable under normal conditions high-pressure  $Sm_5Ti_4GaO_{17}$  modification into a modification with a pyrochlore-type structure occurs at atmospheric pressure at  $T \geq 1070 \text{ K}$ , and its nature is close to transitions of the second kind.

**Keywords:**  $A_nB_nO_{3n+2}$  compounds, slab perovskite-like structure, high-pressure modifications.