

## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СКЛАДНОГО ФОСФАТУ $K_{0,6}La_{0,98}Nb_{1,7}P_2O_{11}$

*Бабарик А.А., Затовський І.В., Тереміленко К.В., Слободяник М.С.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
babaryk@univ.kiev.ua

Подвійні фосфати зі структурою КТР ( $KTiOPO_4$ ) знайшли застосування в нелінійній оптиці та лазерній техніці. Основними напрямками досліджень з метою поліпшення якостей цього оксидного матеріалу переважно є легування кристалів КТР полівалентними металами, гомовалентне заміщення позицій калію або ортофосфатного аніону. В той же час, складні фосфати ізоструктурні  $KTiOPO_4$  та сполуки, які містять подібні структурні фрагменти досліджено значно меншою мірою. Малодослідженими залишаються питання щодо принципів та умов появи структурних мотивів КТР у оксидних матеріалах, можливості утворення нових структурних типів.

В тезах розглянуто кристалічну будову нового складного фосфату  $K_{0,6}La_{0,98}Nb_{1,7}P_2O_{11}$ , що одержано методом твердофазної взаємодії у системі  $K_2O-P_2O_5-La_2O_3-Nb_2O_5$ . Структуру встановлено за даними рентгенівської дифрактографії порошку (дифрактометр ДРОН-2,  $12^\circ < 2\theta < 107^\circ$ ,  $CuK\alpha_1$ -випромінювання, графітовий монохроматор,  $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ). Розрахунок проведено за 157 рефlekсами методом повнопрофільного аналізу, рентгенофазового аналізу та міжатомної функції Патерсона. Остаточні фактори розбіжності склали  $R = 0.066$ ,  $wR_2 = 0.109$ . В якості моделі розрахунків були використані дані кристалічної структури раніше дослідженого аналога КТР складу  $KMg_{0,33}Nb_{0,97}OPO_4$  [1].

$K_{0,6}La_{0,98}Nb_{1,7}P_2O_{11}$  кристалізується у тетрагональній сингонії, просторова група  $P4_322$ . Параметри елементарної комірки наступні:  $a = 13.158(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.973(1) \text{ \AA}$ ;  $V = 1900.02 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{розрах.}} = 3,884 \text{ г/см}^3$ .

Отриманий фосфат за принципами побудови основних структурних мотивів є аналогом КТР. Аніонний каркас  $[La_{0,3}Nb_{1,7}P_2O_{10}]^{0,6-}$  формується із двох типів тетраєдрів  $PO_4$  та октаєдрів  $MO_6$  ( $M - La, Nb$ ). Октаєдри  $MO_6$  зв'язуються між собою у нескінченні ланцюги, які поєднуються у тривимірний каркас фосфатними тетраєдрами. Як і в структурі  $KTiOPO_4$  реалізується *транс*-чергування октаєдрів у нескінченних ланцюгах. Атоми ніобію та лантану, що знаходяться в октаєдричному кисневому оточенні рівномірно розпорядковані по двох кристалографічних позиціях. Кисневі полієдри  $NbO_6$  та  $LaO_6$  є значно аксіально стиснутими і розтягнутими у взаємо перпендикулярних площинах, а відстані  $Nb-O$  та  $La-O$  знаходяться у межах від 2.046 до 2.266  $\text{ \AA}$ .

Аніонний каркас  $[La_{0,3}Nb_{1,7}P_2O_{10}]^{0,6-}$  утворює порожнини, в яких розташовуються у двох кристалографічних позиціях атоми калію та лантану, які статистично розпорядковані. Характерною особливістю будови  $K_{0,6}La_{0,98}Nb_{1,7}P_2O_{11}$  є реалізація ще одної кисневої позиції у середині порожнини. При цьому порожнини аніонного каркасу статистично заповнено по різному: частково атомами калію (частка позицій 0,6), частково фрагментом  $[LaO]^+$  з міжатомною відстанню  $La-O$  1.93  $\text{ \AA}$  (частка позицій 0,68), частково атомами кисню (частка позицій 0,32) та частково залишаються вакантними (частка позицій 0,4). Таке незвичайне заповнення катіонної підґратки для фосфатів зафіксовано нами вперше.



1. McCarron E.M. III, Calabrese J. C., Gier T.E., Cheng L.K., Foris C.M., Dierlein J.D., Journal of Solid State Chemistry, 102(1993), p.354-361.