

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПЯТИСЛОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($x = 0 - 5$)

Чумак В.В., Титов Ю.А., Слободяник Н.С.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
titov@univ.kiev.ua

Цель настоящей работы - исследование и анализ особенностей образования пятислойных представителей семейства соединений типа $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ общего состава $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($x = 0 - 5$) из систем совместноосажденных гидроксокарбонатов (СОГК).

Характер фазовых превращений при последовательной термообработке шихты СОГК с соотношениями металлов, отвечающими исходным соединениям исследуемой псевдобинарной системы $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ - $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$, оказался существенно различным.

Рентгенографическое исследование шихты СОГК с соотношением $\text{Sr} : \text{Ti} : \text{Nb} = 5 : 1 : 4$, при $870 \leq T \leq 1670$ К, показало двухстадийность механизма образования $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$. Первичный безкарбонатный продукт образуется при 1170 К и представляет собой смесь фазы на основе $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ с TiO_2 . Образование $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ начинается при $T > 1570$ К, однако при последовательном режиме термообработки шихты СОГК для получения однофазного образца $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ необходимо использование весьма высоких ($>> 1670$ К) температур.

Первичный безкарбонатный продукт, образующийся при термообработке Ca , Ti , Nb – содержащей шихты СОГК при 1070 К, также двухфазен и состоит из основной фазы со структурой кубического перовскита (ПС) приблизительного состава $\text{Ca}_5\text{TiNb}_{3,2}\text{O}_{15}$ (80 мол. % $\text{CaNb}_{4/5}\text{O}_3$ и 20 мол. % CaTiO_3) с вакансиями в В – позиции ($\text{CaTi}_{0,2}\text{Nb}_{0,64}\square_{0,16}\text{O}_3$) и незначительного количества Nb_2O_5 . Повышение температуры термообработки двухфазных (ПС + Nb_2O_5) образцов до 1170 К приводит к образованию четырехслойного $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$, CaTiO_3 и CaO . Параллельно $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ образуется путем взаимодействия CaO и Nb_2O_5 . Образование пятислойного $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ происходит при $T > 1370$ К путем взаимодействия между четырехслойным $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ и CaTiO_3 .

Рентгенографическое исследование последовательно термообработанных при $870 \leq T \leq 1670$ К образцов шихты СОГК с соотношениями $\text{Ca}:\text{Sr}:\text{Ti}:\text{Nb} = 4 : 1 : 1 : 4$, $3 : 2 : 1 : 4$, $2 : 3 : 1 : 4$ и $1 : 4 : 1 : 4$, показало существование в системе $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ - $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ непрерывного ряда твердых растворов. Первичные безкарбонатные продукты прокаливания Ca , Sr , Ti , Nb – содержащей шихты, фиксирующиеся при 1070 К, двухфазны и состоят из основной фазы со структурой дефектного ПС и следов фаз $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($x = 1 - 4$). Повышение температуры их термообработки выше 1070 К приводит к образованию фаз $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($x = 1 - 4$) путем трансформации структуры дефектного перовскита с ее разбивкой на пятислойные перовскитоподобные блоки.

Результаты проведенных исследований позволили получить первые сведения о последовательности формирования слоистой перовскитоподобной структуры (СЛПС) в системах соединений типа $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ с $n = 5$ и показали, что она зависит от состава и природы получаемых объектов. Так при синтезе из шихты СОГК соединений и фаз $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($x = 0 - 5$) реализуется три способа формирования пятислойной СЛПС, а именно: “дорастивание” перовскитом ABO_3 пятого слоя октаэдров BO_6 в четырехслойных блоках соединений $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{14}$ (синтез $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$), упорядочение дефектов в $\text{A}_{0,88}\square_{0,12}\text{B}_{0,88}\square_{0,12}\text{O}_3$ со структурой перовскита с ее разбивкой на пятислойные перовскитоподобные блоки (синтез фаз $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ с $x = 1 - 4$), заполнение катионных вакансий и перестройка катиондефицитной СЛПС соединения $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ в пятислойную СЛПС $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ (синтез $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$). Характерной чертой всех этих способов является образование промежуточных кристаллических продуктов, что, очевидно, связано с кинетическими трудностями непосредственного формирования высокоупорядоченной длиннопериодной ($b > 3,2$ нм) пятислойной СЛПС соединений и фаз типа $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ из шихты СОГК с первоначальным статистическим распределением атомов металлов.