

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

Одинець Євген Володимирович

УДК 546.02/.05□18'(882+883)

**СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ
СКЛАДНООКСИДНИХ КАРКАСНИХ СПОЛУК
НІОБІЮ І ТАНТАЛУ**

02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата
хімічних наук

Науковий керівник –
член-кореспондент НАН України,
доктор хімічних наук,
професор **СЛОБОДЯНИК М.С.**

КИЇВ – 2011

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4-9
РОЗДІЛ 1. Огляд літератури.	
1.1 Методи одержання складних оксидів та фосфатів на основі перехідних металів побічних підгруп IV і V груп періодичної системи.....	10-13
1.2 Особливості будови складних оксидів <i>d</i> -металів четвертої і п'ятої групи.....	13-19
1.3 Особливості будови складних фосфатів на основі ніобію і танталу..	19-30
1.4 Кореляції між структурою та властивостями складних фосфатів ніобію і танталу.....	30-38
РОЗДІЛ 2. Вихідні речовини та методика експерименту.	
2.1 Вихідні речовини.....	39-40
2.2 Методика експерименту.....	40-44
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	
РОЗДІЛ 3. Взаємодія та фазоутворення у розчин-розплавах систем $K_2O-M^V_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^V = Nb, Ta$), $M^I_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^I = Na, Li$) та $K_2O-M^{IV}O_2-M^V_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^{IV} = Ti, Zr$; $M^V = Nb, Ta$).	
3.1 Складні фосфати у системі $K_2O-Nb_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$	45-52
3.2 Кристалізація у розчин-розплавній системі $K_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$	53-62
3.3 Кристалоутворення складних фосфатів у системах $K_2O-M^{IV}O_2-M^V_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^{IV} = Ti, Zr$; $M^V = Nb, Ta$).....	62-66
3.4 Кристалоутворення складних фосфатів у системах $M^I_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^I = Li, Na$).....	67-68
3.5 Короткі висновки.....	68-69
РОЗДІЛ 4. Синтез складних оксидів Ti, Zr, Nb і Ta з різним ступенем конденсації октаедричних фрагментів та фосфатів на їх основі.	

4.1 Синтез складних оксидів $M^I_2Ta_4O_{11}$ та фосфатів на їх основі в системах $M^I_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^I = Na, K$).....	70–76
4.2 Синтез складного оксиду $KTi_2Ta_5O_{17}$ та фосфату на його основі в системах $K_2O-TiO_2-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$	76–79
4.3 Синтез складних оксидів $K_3M^{IV}M^V_7O_{21}$ в системах $K_2O-M^{IV}O_2-M^V_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^{IV} = Ti, Zr; M^V = Nb, Ta$).....	79–81
4.4 Короткі висновки.....	81
РОЗДІЛ 5. Структурні дослідження складно оксидних сполук на основі ніобію та танталу	
5.1 Рентгеноструктурний аналіз складного оксиду $K_3ZrTa_7O_{21}$	82–87
5.2 Особливості будови фосфатів танталу загального складу $M'_{1/3}M''_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$, де M' і $M'' = Na$ та K	87–95
5.3 Дослідження будови складних фосфатів загального складу $K_3Ta_8O_{14}(PO_4)_5$ та $K_{3+x}Ti_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$ ($M^V = Nb, Ta; x = 2.23$ та 2.73).....	95–103
5.4 Короткі висновки.....	103
РОЗДІЛ 6. Дослідження перебігу реакцій йонного обміну, оптичних та провідних властивостей складних фосфатів на основі ніобію і танталу.	
6.1 Йонний обмін катіонів K^+ на Na^+, Li^+, Ag^+ на прикладі фосфатів ніобію і танталу зі структурою вольфрамівих бронз.....	104–109
6.2 Оптичні властивості складних фосфатів ніобію і танталу.....	109–112
6.3 Дослідження електронних спектрів поглинання складнооксидних сполук на основі танталу.....	112–116
6.4 Дослідження провідності фосфату $Ag_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$	117–121
6.5 Короткі висновки.....	121–122
ВИСНОВКИ.....	123–124
Додаток А.....	125–126
Список використаних джерел.....	127–150

ВСТУП

Сучасний рівень наукоємних технологій вимагає створення нових та вдосконалення вже існуючих функціональних матеріалів із наперед заданими спеціальними властивостями. Зокрема значний інтерес, представляють складні оксиди, що належать до великої групи сполук, в яких йони перехідного металу здатні проявляти змінний ступінь окиснення. Варіативність способів побудови кристалічного каркасу з поліедричних фрагментів цих сполук забезпечує широкий спектр їх використання в складі великої кількості композитів в різних сферах виробничої діяльності, науки і техніки: модулятори лазерного випромінювання, складові інтерферометрів, засоби голографічного запису даних, йонні та надпровідні кераміки, сегнетоелектрики, елементи запам'ятовуючих пристроїв, каталізатори, медичні імпланти, абразиви, конструкційні матеріали.

Серед складнооксидних сполук особливе місце посідають фосфатні матриці на основі ніобію і танталу. Завдяки поєднанню цінних властивостей, таких як стабільність щодо впливу фізичних і хімічних чинників та особливостей кристалічної будови, області застосування матеріалів на їх основі динамічно розширюються, вдосконалюються вже існуючі і розробляються нові підходи до їх синтезу. Зокрема широкого використання набула кристалізація у розчин-розплавах фосфатних систем, що у багатьох випадках є єдиним шляхом здійснення ряду хімічних перетворень та одержання сполук з необхідними характеристиками. В зв'язку з цим для забезпечення швидко зростаючих потреб науки і техніки постало нагальне питання вивчення не тільки фундаментальних аспектів синтезу та дослідження будови фосфатів на основі ніобію і танталу, а й пошуку ключових принципів і підходів до створення нових матеріалів.

Актуальність теми. Оксидні матеріали на основі вольфрамових бронз (ВБ) володіють рядом корисних фізико-хімічних властивостей і застосовуються як провідники, діелектричні або фотокаталітичні матеріали, тощо. Будова фосфатів ніобію і вольфраму виявляється топологічно пов'язаною зі структурою сполук ВБ-групи. Кристалічні каркаси цих фосфатів формуються з вершинного, реберного або змішаного поєднання октаедричних та тетраедричних елементів, що забезпечує варіативність типів побудови аніонних підґраток даного класу сполук і обумовлює особливості розташування катіонної частини каркасу. Проте, на сьогодні невідомі рішення, які дозволяють модифікувати оксидний аніонний остов за допомогою неорганічних оксоаніонів, зокрема ортофосфатів. Існуючий об'єм інформації про складні фосфати ніобію споріднених до ВБ-групи обмежений описом особливостей їх просторової будови, а стратегія їх синтезу має феноменологічний характер. Систематичний розгляд кореляцій між будовою і властивостями цих сполук також відсутній. Відкритим залишається питання взаємозв'язку сполук групи оксидних бронз із відповідними їм складними фосфатами. Розв'язання даної проблеми дозволяє прогнозовано підходити до синтезу складних фосфатів споріднених до ВБ-групи. Тому з'ясування закономірностей утворення нових сполук цього ряду, дослідження їх будови та властивостей є актуальним завданням для одержання нових функціональних матриць з комплексом цінних оптичних та електрофізичних характеристик.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано у рамках систематичних досліджень по синтезу складних оксидних сполук із високотемпературних розчин-розплавів, вивченню їх властивостей, які здійснюються на кафедрі неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка у відповідності з держбюджетною темою: “Вплив складу, структури та методів одержання на властивості оксидних керамічних та монокристалічних матеріалів” (номер державної реєстрації 0106 U005892).

Мета і задачі дослідження. Встановити основні закономірності процесів фазоутворення у фосфатно-молібдатних розчин-розплавах лужних металів на основі титану/цирконію, ніобію/танталу; з'ясувати особливості входження аніонів PO_4^{3-} в кристалічний каркас складних оксидів; одержати нові фосфати зі структурою спорідненою до ВБ, а також встановити кореляції між будовою та властивостями отриманих сполук.

Для досягнення поставленої мети було вирішено ряд наступних задач:

1. Встановити умови формування складних фосфатів з використанням складнооксидних сполук на основі танталу, в якості вихідних реагентів, в умовах розчин-розплавної кристалізації.
2. Розробити ефективні методики синтезу ніобій- і танталвмісних фосфатів у багатокомпонентних розчин-розплавних середовищах, що дозволить вирощувати монофазні висококристалічні зразки.
3. Встановити будову ряду нових складнооксидних сполук на основі ніобію і танталу та виявити особливості формування їх кристалічних каркасів у залежності від складу.
4. Дослідити, чи можливий перебіг йонного обміну в катіонній підґратці ряду синтезованих фосфатів на основі ніобію/танталу, експериментальним шляхом оцінити йонну провідність та нелінійно-оптичні властивості, а також розглянути подальші перспективи їх практичного застосування.

Об'єктом дослідження є розчин-розплави систем $\text{K}_2\text{O}-\text{M}^{\text{V}}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}^{\text{I}}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$); $\text{M}^{\text{I}}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{Li}$); $\text{K}_2\text{O}-\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_2-\text{M}^{\text{V}}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Zr}$; $\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$); $\text{K}_2\text{O}-\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_2-\text{M}^{\text{V}}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Zr}$; $\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$); $\text{K}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4-\text{M}^{\text{I}}\text{NO}_3$, $\text{K}_3\text{Ta}_8\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5-\text{M}^{\text{I}}\text{NO}_3$ та $\text{K}_{3+x}\text{M}^{\text{IV}}_x\text{M}^{\text{V}}_{8-x}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5-\text{M}^{\text{I}}\text{NO}_3$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{Li}, \text{Ag}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Zr}$; $\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $0 \leq x \leq 0.73$) та сполуки типу $\text{KNb}_2\text{O}(\text{PO}_4)\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2(\text{NbO}_2)\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{K}_{1.92}\text{Nb}_{1.82}\text{PO}_8$, $\text{M}^{\text{I}}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$, $\text{M}^{\text{I}}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Na}$), $\text{K}_3\text{Ta}_8\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$, $\text{K}_3\text{Ta}_5\text{P}_2\text{O}_{19}$, $\text{K}_3\text{Ta}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$, $\text{KTi}_2\text{Ta}_5\text{O}_{17}$, $\text{K}_3\text{M}^{\text{IV}}\text{M}^{\text{V}}_7\text{O}_{21}$, $\text{M}^{\text{I}}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ і ряд ізоструктурних твердих розчинів $\text{K}_{3+x}\text{M}^{\text{IV}}_x\text{M}^{\text{V}}_{8-x}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$, $\text{K}_{3-y}\text{M}^{\text{I}}_y\text{Ta}_8\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$ і

$M^I_y K_{(3+x)-y} M^{IV}_x M^V_{8-x} O_{14} (PO_4)_5$ ($M^I = Li, Na, Ag$; $M^{IV} = Ti, Zr$; $M^V = Nb, Ta$; $2.00 \leq x \leq 2.73$, $1.87 \leq y \leq 3.59$).

Предмет дослідження: з'ясування закономірностей формування кристалічних фаз складних фосфатів на основі ніобію або танталу зі структурою вольфрамових бронз у багатокомпонентних фосфатно-молібдатних розчин-розплавах; виявлення взаємозв'язків між фосфатами ніобію і танталу та оксидними бронзами.

Методи дослідження: кристалічні зразки синтезували розчин-розплавною кристалізацією та методом йонного обміну у сольових розплавах. Елементний склад сполук визначали за допомогою рентгенспектрального флуоресцентного аналізу. Будову та ряд спектральних характеристик досліджували рентгеноструктурним аналізом порошків та монокристалів, ІЧ- та електронною спектроскопією. Встановлення температур розкладу (плавлення) сполук виконували за допомогою ТГ-ДТА аналізу. Для ряду зразків проведено дослідження нелінійно-оптичних характеристик. Вимірювання провідності здійснювали методом імпедансної спектроскопії.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше проведені систематичні дослідження закономірностей утворення складних фосфатів на основі ніобію і танталу у багатокомпонентних фосфатно-молібдатних системах $K_2O-M^V_2O_5-P_2O_5-M^I_2Mo_2O_7$ ($M^V = Nb, Ta$); $M^I_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^I = Na, Li$); $K_2O-M^{IV}O_2-M^V_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^{IV} = Ti, Zr$; $M^V = Nb, Ta$); $K_2O-M^{IV}O_2-M^V_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^{IV} = Ti, Zr$; $M^V = Nb, Ta$). Визначено взаємозв'язок між співвідношенням компонентів у вихідному розчин-розплаві та складом одержаних кристалічних фаз. Методом “м'якої” хімії (йонний обмін) в системах $K(TaO_2)_2PO_4-M^I NO_3$ та $K_{3+x} M^{IV}_x M^V_{8-x} O_{14} (PO_4)_5-M^I NO_3$ ($M^I = Na, Li, Ag$; $M^{IV} = Ti, Zr$; $M^V = Nb, Ta$; $2.00 \leq x \leq 2.73$) досліджена можливість модифікації катіонної підґратки кристалічного каркасу складних фосфатів танталу.

Визначена кристалічна структура нових фосфатів ніобію і танталу, топологічно пов'язаних зі сполуками ВБ-групи, та складних оксидів на основі титану, цирконію і танталу ізоструктурного оксидним бронзам $A_3B_8O_{21}$ -типу. Встановлено взаємозв'язок між будовою і спектральними характеристиками ряду синтезованих складних фосфатів.

Для одержаних фосфатів танталу здійснено вимірювання сигналу генерації другої гармоніки (ГДГ) та провідності полікристалічних зразків, а також, з метою оцінки ширини забороненої зони, проведено зйомку електронних спектрів дифузного відбиття. На основі отриманих результатів проведено кореляційний аналіз між будовою та властивостями.

Практичне значення одержаних результатів. На прикладі $M^I(TaO_2)_2PO_4$ ($M^I = Na, K$) та $K_{5.24}Ti_{2.23}Ta_{5.77}O_{14}(PO_4)_5$ підтверджений взаємозв'язок сполук групи оксидних бронз із спорідненими складними фосфатами та запропоновано принципово новий спосіб пояснення процесу входження тетраедрів PO_4 в октаедричну решітку оксиду, що дозволяє прогнозовано підходити до синтезу фосфатів на основі танталу.

Показана можливість практичного застосування складних фосфатів загального складу $M'_{1/3}M''_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$ ($M' = Li, Na, K, Ag, M'' = Na, K$) в якості нових поліфункціональних матеріалів з нелінійно-оптичними ($Li_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$), каталітичними ($Na(TaO_2)_2PO_4$) та суперйонними ($Ag_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$) властивостями.

Особистий внесок здобувача. Дисертант особисто здійснював експериментальні дослідження, обробку та попередній аналіз отриманих результатів, приймав активну участь у плануванні і постановці задач роботи, остаточній інтерпретації результатів рентгеноструктурних досліджень. Постановка первинних задач, обговорення та остаточний аналіз результатів експерименту проводились за участю наукового керівника член-кор. НАН України, д.х.н., проф. Слободяника М.С.¹ та наукового консультанта, к.х.н., м.н.с. Бабарика А.А.¹ Рентгеноструктурний аналіз проведено у співробітництві з к.х.н., с.н.с. Баумером В.М.² і д.х.н., проф. Шишкінін

О.В.². Масиви експериментальних відбиттів полікристалічних зразків були отримані разом з к.х.н., м.н.с. Бабариком А.А.¹, Борманом Х.³ та Процем Ю.М.³. Рентгеноспектральний флуоресцентний аналіз проведено спільно з к.х.н., м.н.с. Бабариком А.А.¹ Запис ІЧ-спектрів виконано інженером Ліціє О.О.¹, електронних спектрів дифузного відбиття асист. Костенко Л.С.¹ Нелінійно-оптичні властивості досліджено за сприяння д.х.н., с.н.с. Просвірніна А.Л.⁴ та д.х.н., проф. Оселедчика Ю.С.⁴ Дослідження провідності здійснювалися спільно з інженером І-категорії Кузьмінім Р.М.¹ ТГ-ДТА аналіз виконано у співробітництві з Хофманом Ш.³

Апробація роботи. Основні результати роботи представлено у вигляді трьох стендових доповідей на Vth Scientific international conference in chemistry “Kiev–Toulouse” (Київ, 2009), науковому міжнародному семінарі “Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application” (Львів, 2009), XVIII Українській конференції з неорганічної хімії (Харків, 2011) та двох усних доповідей на XI Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2010) і III міжнародній конференції “Crystal Materials`2010” (Харків, 2010).

Публікації. Основний зміст роботи викладено у 3 статтях та 5 тезах доповідей на наукових конференціях.

Структура і обсяг роботи. Дисертація викладена на 150 сторінках і складається з вступної частини, 6 розділів, висновків та переліку використаних джерел (224 найменувань), містить 53 рисунки, 28 таблиць і 1 додаток.

¹—Кафедра неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

²—НТК „Інститут монокристалів” НАН України, м. Харків.

³—Інститут Макса Планка хімічної фізики твердих тіл, м. Дрезден, Німеччина (Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden, Deutschland).

⁴—Кафедра фізики Запорізької державної інженерної академії, м. Запоріжжя.

РОЗДІЛ 1

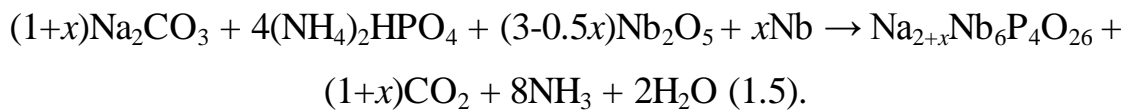
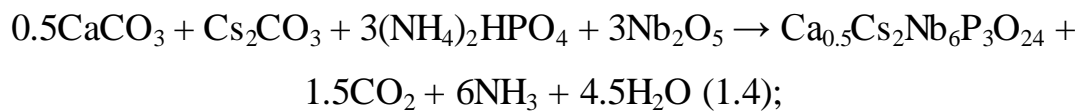
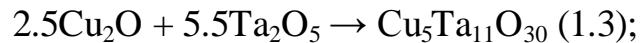
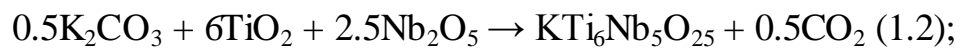
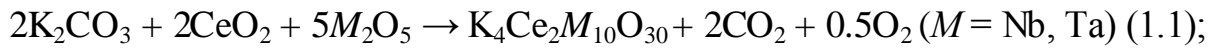
Огляд літератури

1.1. Методи одержання складних оксидів та фосфатів на основі перехідних металів побічних підгруп IV і V груп періодичної системи

Для одержання сполук на основі складних оксидів і фосфатів перехідних металів побічних підгруп IV і V груп періодичної системи зазвичай використовують методи високотемпературної взаємодії, що пов'язано із їх значною термічною і хімічною стійкістю. Залежно від агрегатного стану реагентів та кінцевих продуктів методи синтезу можна поділити на дві групи: до першої належать методи, в яких впродовж всього часу взаємодії присутня лише тверда фаза, а до другої – методи, де одночасно з твердою фазою існує рідка або газоподібна. Вибір методу синтезу визначається вимогами, що висуваються до конкретного матеріалу. Продукти реакції, залежно від способу синтезу, можна отримати у вигляді монокристалів, порошків, полікристалічних зразків або тонких плівок.

Метод твердофазного синтезу застосовується для одержання полікристалічних порошків або в тих випадках, коли продукт взаємодії не вдається отримати в монокристалічному стані. Більша частина керамічних зразків для експериментальних досліджень чи промислового використання синтезується саме цим методом. В його основі лежить безпосередня взаємодія стехіометричних кількостей реагентів у диспергованому стані, внаслідок температурно індукованої взаємної дифузії вихідних речовин одна в одну. Твердофазні реакції можуть супроводжуватись виділенням побічних продуктів у газоподібному стані. Найбільшим недоліком цього методу є тривалість процесу взаємодії для досягнення однорідності зразка. Тому для

прискорення взаємодії застосовують різні способи – підбір оптимального температурного режиму, використання реагентів з розвиненою поверхнею, ступінчасте прожарювання з наступною перешихтовкою та пресуванням, подрібненням вихідних компонентів під шаром летких органічних розчинників:



Більш досконалим способом одержання полікристалічних порошкових матеріалів є *золь-гель метод* [6–8]. Відмінність цього методу від попереднього заключається у підготовці вихідних речовин перед термічною обробкою. До розрахованої кількості розчинів реагентів додають осаджувачі (багатоатомні спирти, фосфорну кислоту) для формування поганорозчинних драглистих гелів. Гель висушують, подрібнюють і піддають термічній обробці. Завдяки цьому досягається висока однорідність зразка з більш тісним контактом між реагентами. Подальші методологічні операції аналогічні звичайній твердофазній взаємодії.

Кристалізація з розплаву. Стехіометричну суміш реагентів або дрібнокристалічного порошку цільової сполуки розплавляють. Утворений розплав поступово охолоджують, в результаті чого розплавлена речовина кристалізується. Сумісне плавлення вихідних речовин сприяє високому ступеню гомогенізації. Для вирощування цим методом найбільш підходять речовини, які конгруентно плавляться, не мають поліморфних переходів і характеризуються низькою хімічною активністю [9, 10]. Під час кристалізації з розплаву важливо враховувати процеси, що впливають на склад розплаву (термічна дисоціація, випаровування компонентів, взаємодія розплаву з

середовищем), процеси теплопереносу в кристалі і розплаві, процеси масопереносу (перенесення домішок, зумовлених конвекцією і дифузією в розплаві).

Метод розчин-розплавної кристалізації дозволяє вирощувати монокристали різного розміру в багатокомпонентних системах [11]. На відміну від розплавного методу розчин-розплавна кристалізація протікає при температурах значно нижчих за температуру плавлення кінцевих продуктів. Для розчинення вихідних речовин використовується легкоплавкий компонент, який складає основну масу розплаву. В якості розчинника широко використовуються суміш оксиду і фториду свинцю (II), оксид бору, фосфати, ванадати, молібдати, вольфрамат, сульфати і галогеніди лужних та лужно-земельних металів. Причому розчинник може виконувати роль одного з реагентів або бути нейтральним середовищем. Суміш вихідних речовин з розчинником нагрівається і витримується при високій температурі до повного їхнього розчинення. Гомогенні розплави поступово охолоджують, при цьому утворюється пересичений розчин-розплав з якого викристалізовується продукт взаємодії. Розрізняють два види розчин-розплавної кристалізації – *спонтанну* та *керованого синтезу*. Перший відзначається довільним вибором швидкості охолодження розплаву і використовується у пошукових дослідженнях, а другий для синтезу певних сполук за конкретно визначеними технічними умовами. Цей метод добре підходить для синтезу функціональних матеріалів на основі Nb і Ta [12–15]. Недоліками є використання дорогого термостійкого посуду з реакційно інертних до розплаву матеріалів (срібло, золото, платина, платино-родієві сплави), процес росту монокристалів довготривалий, необхідно точно регулювати температуру.

Гідротермальний метод використовується для вирощування монокристалів великих розмірів та речовин нестабільних за високих температур. В основі методу лежить процес розчинення реагентів у воді при тиску і температурі вищих за точку кипіння розчинника. Вода виконує дві

функції: виступає середовищем для передачі тиску і розчиняє нерозчинні за звичайних умов оксиди чи солі. Завдяки цьому вдається забезпечити потрібне пересичення розчину і кристалізацію цільових продуктів. Синтез проводять в спеціальних герметичних реакторах (автоклавах), які витримують високий тиск і мають антикорозійний захист. До недоліків варто віднести дороговизну обладнання і неможливість прямого спостереження за процесом кристалізації. Метод можна використовувати для вирощування як оксидних фаз, так і фосфатів [16–20].

Для модифікування зразків шляхом зміни катіонного складу застосовують *йонний обмін* [27]. Цей метод відноситься до так званих методів „м'якої хімії” („soft chemistry”). Перевагами цього методу є відносна дешевизна процесу, помірні робочі температури, можливість часткового заміщення іонів в катіонній підґратці. Необхідною умовою є наявність відкритого типу каркасу з тунелями або порожнинами, в яких розташовуються рухливі катіони лужних або лужноземельних металів. Як середовище в основному використовують йонні розплави нітратів, хлоридів, сульфатів та інших легкоплавких солей. Активність обміну суттєво залежить від поверхневого заряду катіонів і величини йонного радіусу. Найчастіше метод застосовують для введення йонів літію, натрію чи срібла [19, 21–26].

1.2. Особливості будови складних оксидів *d*-металів четвертої і п'ятої групи

Складні оксиди на основі перехідних металів, що належать до побічних підгруп IV і V груп періодичної системи, характеризуються значною варіативністю структурної організації. Каркасоутворюючими елементами цих сполук є деформовані поліедри MO_n , в яких катіони перехідних металів зміщені відносно центру поліедра. В більшості випадків титан і ніобій в сполуках присутні у вигляді октаедрів MO_6 [28], а у випадку цирконію і танталу, окрім октаедрів (ZrO_6 і TaO_6), також можливе формування

п'ятикутних біпірамід MO_7 . Залежно від ступеню сполучення (рис. 1.1), ці поліедри здатні зв'язуватись через спільні кисисгенні вершини ($KLaNb_2O_7$ [29], $KPb_2Ta_5O_{15}$ [30], $BaNd_2Ti_3O_{10}$ [31]), ребра ($\beta-Li_3TaO_4$ [32], $KTi_2Ta_5O_{17}$ [33], $K_3Nb_7O_{19}$ [34]) або грані поліедрів ($Ba_6Nd_2Ti_4O_{17}$ [35], $K_6Nb_{10.8}O_{30}$ [36], $LiBa_4Nb_3O_{12}$ [37]).

Згідно з третім правилом Полінга [38] для більшості сполук іонного типу притаманне вершинне сполучення координаційних поліедрів, тоді як зв'язування через спільні ребра та грані, внаслідок зростання електростатичного відштовхування близько розташованих катіонів, менш поширене. Спостережувана різноманітність будови оксидів цих елементів всупереч вищезгаданій забороні пояснюється ефектом Яна-Теллера другого

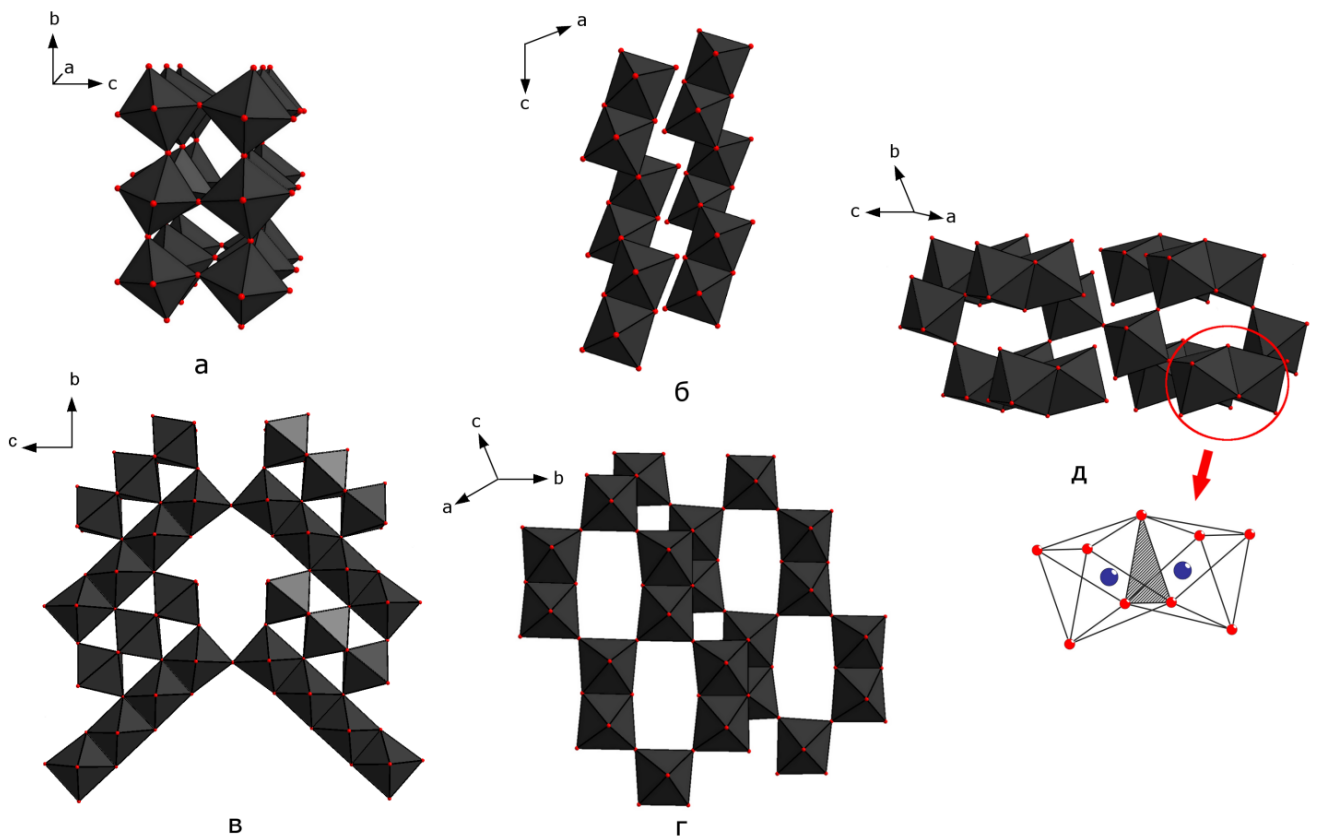


Рис. 1.1. Способи сполучення поліедрів MO_6 ($M = Ti, Nb$ і Ta): а – через спільні вершини ($BaNd_2Ti_3O_{10}$); б, в, г – ребра ($\beta-Li_3TaO_4$, $KTi_2Ta_5O_{17}$, $K_3Nb_7O_{19}$); д – грані ($LiBa_4Nb_3O_{12}$).

порядку [39], пов'язаного з додатковим $p_{\pi}-d_{\pi}$ зв'язуванням між атомами металу та кисню. В результаті, катіони перехідних металів зміщуються відносно центру поліедру зі скороченням деяких зв'язків $M-O$ за рахунок інших, це призводить до викривлення координаційних поліедрів. Варто відмітити, що при збільшенні значення співвідношення заряду до радіусу катіону деформація поліедрів MO_6 в складних оксидах зростає [40]. Так для невеликих за розміром високозарядних катіонів Nb(V) і Ta(V) викривлення октаедрів MO_6 буде значнішим, ніж для катіонів Ti(IV) і Zr(IV), які характеризуються більшим радіусом і меншим зарядом. А для катіонів з однаковим зарядом і подібними розмірами Ti(IV) і Zr(IV) або Nb(V) і Ta(V), деформація поліедрів зменшується при збільшенні атомної маси йонів. В багатокомпонентних фазах, що містять катіони перехідних металів, величина деформованості поліедру, також, залежить від кристалічної структури речовини.

Геометричне викривлення октаедрів MO_6 супроводжується поляризацією зв'язків $M-O$. Тому присутність таких фрагментів в структурі сприяє утворенню нецентросиметричного кристалічного каркасу з макроскопічною спонтанною поляризацією, що позитивно відбивається на властивостях [40–42] цих матеріалів.

Типовими представниками оксидів перехідних металів з вищезгаданою деформацією поліедрів є сполуки перовскітного типу: $BaTiO_3$ [43]; $KNbO_3$ [44]; $LiNbO_3$ [45]; Bi_3TiNbO_9 [46]; $Bi_4Ti_3O_{12}$ [47]; $CsCa_2Nb_3O_{10}$ [48]; $ALaNb_2O_7$, де $A = H, Li, Na, K$ [29]; $A_2La_2Ti_3O_{10}$, де $A = Li, K$ [49]. Кристалічний каркас цих сполук складається з блоків M_4O_{20} , в яких чотири октаедри, зв'язані через спільні кисневі вершини. Між цими блоками формуються кубоктаедричні порожнини частково або повністю заселені катіонами компенсаторами. Викривлення октаедрів MO_6 ($M = Ti, Nb$) у цих сполуках може включати зміщення атомів M відносно центру поліедру з утворенням одного, двох або трьох коротких зв'язків $M-O$. Розрахунки електронної конфігурації [50–52] показали, що на додаткове перекривання d орбіталі перехідного металу з $2p$

орбіталлю кисигену, в значній мірі, впливає розмір йонних радіусів катіонів-компенсаторів, розташованих в тунелях аніонної підґратки.

Окрім сполук зі структурою перовскіту, геометричне викривлення поліедрів MO_6 , також характерне для, генеалогічно з ними пов'язаних, оксидних бронз.

Впродовж століття термін „бронза”, застосовувався для позначення широкого кола інтенсивно забарвлених оксидів перехідних елементів із характерним металічним блиском та металічними або напівпровідними властивостям, загального складу $A_xB_yO_z$, де $A = H, NH_4^+$, лужні, лужноземельні, рідкісноземельні елементи або інші катіони металів, а $B = Ti, V, Mn, Nb, Ta, Mo, W$ або Re . Серед широкого кола цих матеріалів значна увага приділялась вивченню вольфрамових бронз (ВБ) лужних металів, загального складу A_xWO_3 [41, 53–63]. ВБ мають кристалічний каркас відкритого типу і в більшості випадків є нестехіометричними сполуками, що пояснюється самочинним зниженням заряду аніонної підґратки. За рахунок присутності катіонів d -металу зі змінним ступенем окиснення, їх склад та властивості визначаються зарядом рухливих катіонів розташованих в тунелях кристалічного каркасу. Залежно від ступеню заселеності позицій та природи катіонів-компенсаторів, ВБ можуть мати кубічний, гексагональний або тетрагональний тип кристалічної ґратки. Так, наприклад, для калійної ВБ K_xWO_3 , гексагональна будова існує при $x < 0.33$, а тетрагональна при підвищеному вмісті калію ($0.4 < x < 0.57$) [64].

Оксидні бронзи на основі ніобію і танталу в більшості випадків формують сполуки зі структурою типу тетрагональних ВБ (табл. 1.1), вперше описаної для K_xWO_3 А. Магнелі [65]. Склад цих сполук має загальну формулу $[(A_1)_2(A_2)_4(C)_4][(B_1)_2(B_2)_8]O_{30}$. Катіони, що розташовані в позиціях A_1, A_2, B_1, B_2 і C , знаходяться в 12-, 15-, 6-, 6- і 9-атомному кисневому оточенні. Подібно до перовскіту, в ТВБ також присутні будівельні блоки M_4O_{20} (рис. 1.2). Взаємозв'язок між структурами цих двох типів можна побачити при повороті тетрагонального фрагменту октаедричної матриці на кут $\pi/4$. Цей

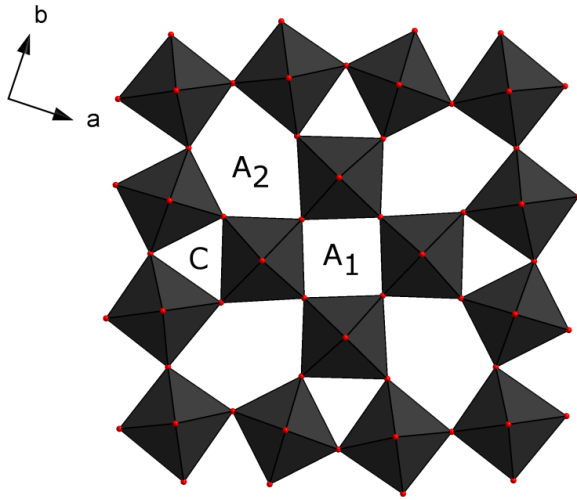


Рис. 1.2. Проекція структури ТВБ в площині (ab) . Літерами позначено різні позиції: A_2 – пентагональні; A_1 – тетрагональні і C – тригональні тунелі.

висновок знайшов своє підтвердження при дослідженні

сполук зі змішаним ТВБ- ReO_3 типом структури, отриманих в системі Nb_2O_5 – WO_3 в області збагаченій оксидом вольфраму [41]. Так наприклад, в перовскітній матриці $\text{Nb}_8\text{W}_{22}\text{O}_{86}$ були виявлені трансльовані фрагменти ТВБ-типу. Формально ці сполуки зі змішаною ТВБ- ReO_3 структурою можна представити як $[(\text{MO})_2\text{M}_{10}\text{O}_{30}]^{\text{ТВБ}}[\text{MO}_3]_{2n}^{\text{ReO}_3}$ з $n = 9$, де n відповідає числу октаедрів, що утворюють ланцюги ReO_3 -типу між двома шарами зі структурою ТВБ, і визначає ширину перовскітних ділянок в кристалічній ґратці. Аналогічна ситуація характерна і для сполук отриманих в системі Ta_2O_5 – WO_3 .

В результаті перебудови кристалічної ґратки, кількість позицій, вздовж напрямку $[001]$, зростає, з'являються тригональні і пентагональні тунелі (рис. 1.2). Співвідношення між пентагональними (позиція A_2), тетрагональними (позиція A_1) і тригональними (позиція C) тунелями складає 2:1:2. Залежно від заряду, координаційного числа і розмірів катіонів-компенсаторів заповнення тунелів в аніонній підґратці відбувається неоднаково. Максимальну заселеність мають пентагональні і тетрагональні тунелі (табл. 1.1). Ці позиції займають великі за розміром катіони з ефективним іонним радіусом [66] більше 1 Å. Тоді як трьохстінні тунелі в більшості випадків вільні або зайняті малими катіонами ($r_1 < 1$ Å), наприклад Li або йонами перехідних металів [67, 68, 69]. Змінний ступінь заселеності

катіонних позицій відчутно впливає на фізичні та хімічні властивості цих сполук.

Таблиця 1.1

Розподіл катіонів-компенсаторів по тунелях в складних ніобатах і танталатах зі структурою ТВБ

Сполука	Пр. група	Параметри елементарної комірки			Позиція			
		<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>A</i> ₂	<i>A</i> ₁	<i>C</i>		
K ₆ Nb _{10.88} O ₃₀	<i>P4/mbm</i>	12.582(1)	3.992(3)	K(1)	K(2)	Nb(3)	68	
K ₆ Nb _{10.8} O ₃₀	<i>P4/mbm</i>	12.537(2)	3.973(1)	K(1)	K(2)	Nb(3)	36	
K ₆ Ta _{10.8} O ₃₀	<i>P4/mbm</i>	12.579(6)	3.978(2)	K(2)	K(1)	Ta(3)	69	
K _{2.6} Nb _{11.6} O ₃₀	<i>P4/mbm</i>	12.549(3)	3.978(2)	K(1), Nb(3)	-	Nb(4)	71	
K _{5.3} Mo _{9.2} Nb _{0.8} O ₃₀	<i>P4/mbm</i>	12.5591(9)	3.976(1)	K(1)	K(2)	Nb(1)	72	
Li _{4.07} K _{5.70} Nb _{10.23} O ₃₀	<i>P4bm</i>	12.5764(2)	4.0149(1)	Li(2), K(2)	Li(1), K(1)	Li(3), Nb(3)	73	
Li _{1.7} K _{1.8} Pb _{0.75} Nb ₅ O ₁₅	<i>P4bm</i>	12.540(2)	4.037(1)	K(1), Pb(2)	Pb(1)	Li(1)	67	
Ba _{5.5} Ta _{21.8} O ₆₀	<i>P4/m</i>	17.60(5)	3.905(?)	Ba(1,2),Ta(7)	Ba(3,4)	-	74	
K _{1.25} Sr _{1.75} Nb ₅ O _{14.75} F _{0.25}	<i>P4/mbm</i>	12.4936(4)	3.9404(2)	K(1), Sr(2)	Sr(1)	-	75	
K ₂ SrNb ₅ O ₁₄ F	<i>P4/mbm</i>	12.5657(6)	3.9540(2)	K(2), Sr(2)	K(1), Sr(1)	-	75	
K ₄ Ce ₂ Nb ₁₀ O ₃₀	<i>P4/mbm</i>	12.537(1)	3.8976(7)	K(1)	Ce(1)	-	76	
KPb _{3.1} Nb ₅ O ₁₅	<i>P4/mbm</i>	12.646(1)	3.9551(2)	K(1), Pb(1)	Pb(2)	-	77	
KPb ₂ Ta ₅ O ₁₅	<i>P4/mbm</i>	12.615(1)	3.938(1)	K(1)	-	-	30	
Ba ₆ Ti ₂ Ta ₈ O ₃₀	<i>P4/mbm</i>	12.5705(1)	3.9581(1)	Ba(2)	Ba(1)	-	78	
K ₄ Eu ₂ Ta ₁₀ O ₃₀	<i>P4/mbm</i>	12.5006(1)	3.8742(1)	Ba(2)	Ba(1)	-	78	
Ba ₄ Eu ₂ Ti ₄ Ta ₆ O ₃₀	<i>P4/mbm</i>	12.3842(1)	3.8886(1)	Ba(2)	Ba(1)	-	78	
K _{0.8} Ba _{5.2} Nb _{7.6} U _{2.4} O ₃₀	<i>P4bm</i>	12.608(5)	4.012(2)	Ba(2)	K(1), Ba(1)	-	79	
Ba _{3.74} Ce _{1.43} Nb ₁₀ O ₃₀	<i>P4/mbm</i>	12.508(2)	3.9328(4)	Ba(1)	Ce(1)	-	80	
Ba ₄ La ₂ Nb ₁₀ O ₃₀	<i>P4/mbm</i>	12.5284(1)	3.95145(5)	Ba(2), La(2)	Ba(1),La(1)	-	81	
Ba ₃ LaNb ₁₀ O ₃₀	<i>P4/mbm</i>	12.5652(1)	3.96385(4)	Ba(2), La(2)	Ba(1),La(1)	-	81	
Ba ₆ CoNb ₉ O ₃₀	<i>P4bm</i>	12.589(?)	4.009(?)	Ba(2)	Ba(1)	-	82	
Na _{2.1} Ba _{0.9} Cu _{0.1} Nb _{4.9} O _{14.3}	<i>P4/mbm</i>	12.442(3)	3.954(3)	Na(1),Ba(1)	Na(2)	-	83	
Na ₂ BaNb ₅ O ₁₄ F	<i>P4/mbm</i>	12.369(3)	3.928(2)	Na(2),Ba(1)	Na(1)	-	84	
NaBa ₂ Nb ₅ O ₁₅	<i>P4bm</i>	12.454(5)	3.977(2)	Ba(1)	Na(1)	-	85	
Sr _{0.75} Ba _{0.27} Nb ₂ O ₆	<i>P4bm</i>	12.4302(?)	3.91341(?)	Sr(2), Ba(1)	Sr(1)	-	86	
V _{2.38} Nb _{10.7} O _{32.7}	<i>Cmmm</i>	17.354(5)	3.9705(10)	Nb(2),V(2,3)	-	-	87	
K ₂ LaTa ₅ O ₁₅	<i>P4/mbm</i>	12.5602(9)	3.9214(3)	K(1)	La(1)	-	88	
Ba ₂ LaTi ₂ Nb ₃ O ₁₅	<i>P4bm</i>	12.4317(?)	3.9262(?)	Ba(1)	La(1)	-	89	
AgNb ₃ O ₈	<i>Pbam</i>	12.4530(11)	3.9700(4)	Ag(2),Nb(4)	Ag(1)	-	90	
Ba ₄ Nd ₂ Ti ₄ Ta ₆ O ₃₀	<i>Pbam</i>	12.4007(7)	3.9030(3)	Ba(2),Nd(2)	Ba(1),Nd(1)	-	91	
Ba ₅ NdTi ₃ Ta ₇ O ₃₀	<i>Pbam</i>	12.4826(6)	3.9295(5)	Ba(2),Nd(2)	Ba(1),Nd(1)	-	91	
KPb _{4.5} Ta ₁₀ O ₃₀	<i>P4/mbm</i>	12.5391(1)	3.9010(1)	K(1), Pb(2)	Pb(1)	-	92	
Ba _{0.5} Pb _{4.5} Ta ₁₀ O ₃₀	<i>P4bm</i>	12.5106(1)	3.8849(1)	Ba(1), Pb(2)	Pb(1)	-	92	
Li ₂ K _{2.92} Pb _{2.41} Ta ₁₀ O ₃₀	<i>P4/mbm</i>	12.5488(2)	3.9129(1)	K(2), Pb(2)	K(1), Pb(1)	-	93	
Sr _{2.83} Ta ₅ O ₁₅	<i>P4/mbm</i>	12.282(6)	3.864(15)	Sr(2)	Sr(1)	-	94	

*A*₂-пентагональні тунелі; *A*₁-тетрагональні тунелі; *C*-тригональні тунелі.

Окрім вищерозглянутих великих груп оксидних матеріалів з вершинним зв'язуванням, значна деформація полідричних фрагментів, а

отже і прояв сегнетоелектричних властивостей, притаманна оксидам сполученим через спільні ребра або грані. Так, ніобат $M_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ ($M = \text{Na}, \text{Ag}$) проявляє спонтанну електронну поляризацію з максимальною питомою провідністю $150 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ при $T_K = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ [70]. Кристалічна структура складається з шарів викривлених пентагональних біпірамід NbO_7 , які сполучені через спільні ребра в екваторіальній площині, з відстанню $\text{Nb}-\text{O}$ в межах $1.96\text{--}2.40 \text{ \AA}$. Решта атомів Nb , що формують октаедри NbO_6 , розташовуються по три над і під шаром з пентагональних біпірамід. Відстані між ніобієм і киснем в октаедричному фрагменті складають $1.95\text{--}2.00 \text{ \AA}$. Катіони-компенсатори також розташовані між цими шарами і оточені шістьма киснями, утворюючи викривлені октаедри.

Варто відмітити, що можливість октаедрів MO_6 перехідних металів легко деформуватись зумовлює існування ряду сполук, які в своєму складі здатні поєднувати структурні фрагменти різних кристалічних каркасів [95]. Наприклад тверді розчини силікато-ніобатів і титанато-ніобатів барію існують як проміжні продукти взаємодії $\text{Ba}_3\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ [96] і $\text{A}_3(\text{Nb}_{8-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{21}$ ($A = \text{K}, \text{Ba}$) [97] з $(\text{Na}, \text{Ca})_n\text{Nb}_n\text{O}_{3n+2}$. В цих сполуках, деформація октаедрів MO_6 відіграє критичну роль у зниженні напруження кристалічного каркасу, яке виникає внаслідок об'єднання фрагментів різних структурних типів.

1.3. Особливості будови складних фосфатів на основі ніобію і танталу

Різноманітність будови і властивостей фосфатів перехідних металів на пряму пов'язана з лабільністю тетраедрів PO_4 щодо поєднання з октаедричними фрагментами MO_6 , природою перехідного металу M та здатністю перехідних металів у цих сполуках проявляти змінний ступінь окиснення, так як тривимірні каркаси, що містять фосфатні тетраедри, вдалось отримати лише з октаедрами $\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{V}, \text{Mo}, \text{W}$ [41, 98]. Саме тому

масштаби досліджень присвячених складним фосфатам, як важливим промисловим матеріалам, постійно зростають.

У даному аспекті значний інтерес представляють фосфатні бронзи, що зумовлено здатністю тетраедричних і октаедричних фрагментів поєднуватись різним чином і у різному співвідношенні в широких межах. Однак в існуючому на сьогоднішній день об'ємі інформації про сполуки цієї групи не має однозначного пояснення кристалохімічних умов їх утворення.

Об'єднуючим елементом для широкого кола фосфатних бронз із різними структурами відкритого типу є ланцюгове або блочне розташування октаедрів MO_6 ($M = Ti, Nb, Ta, V, Mo, W$), спосіб якого аналогічний до високотемпературної модифікації ReO_3 -II [98]. Октаедричні ланцюги або перовскітні шари, в свою чергу, сполучаються з тетраедрами PO_4 через спільні кисневі вершини і формують кристалічну решітку. У результаті такого способу поєднання в каркасі складних фосфатів ізоструктурних ВБ присутні різні види тунелів і порожнин, які можуть займати катіони лужних і лужноземельних металів: $Li-Cs, Ca, Ba$.

Перший складний фосфат ніобію з кристалічним каркасом ВБ-типу, $KNb_3P_3O_{15}$, був синтезований Леклером і співавторами в 1989 році [99]. Цей монофосфат ніобію належить до ромбічної сингонії (пр. гр. Rnm) з параметрами елементарної комірки: $a = 13.3085(9)$, $b = 14.7382(10)$, $c = 6.4615(2)$ Å і $Z = 4$. Кристалічний каркас $KNb_3P_3O_{15}$ складається з нескінченних ланцюжків $[PNbO_8]_{\infty}$, розташованих паралельно напрямку c , в яких тетраедри PO_4 послідовно чергуються з октаедрами NbO_6 . Подібні будівельні блоки, $[PMO_8]_{\infty}$ (де $M = Mo, W$), характерні для складних фосфато-молібдатних і фосфато-вольфраматних оксидів ($MoPO_5$ [100], $P_2W_2O_{11}$ [101], $Li_xMo_2O_3(PO_4)_2$ [102], і $NaPWO_6$ [103]). Об'єднання ланцюгів $[PNbO_8]_{\infty}$ перпендикулярно площині (ab) сприяє формуванню тунелів декількох типів: заповнених катіонами K^+ пентагональних та порожніх тетрагональних і тригональних. Подібні принципи побудови шарів вздовж напрямку c раніше були описані для складних оксидів групи ТВБ [65]. У літературі [99] цей

факт пояснюється гіпотетичним „заміщенням” одного октаедру MO_6 в блоках M_4O_{20} на тетраедри PO_4 , що супроводжується мінімальним викривленням октаедричних фрагментів каркасу (рис. 1.3).

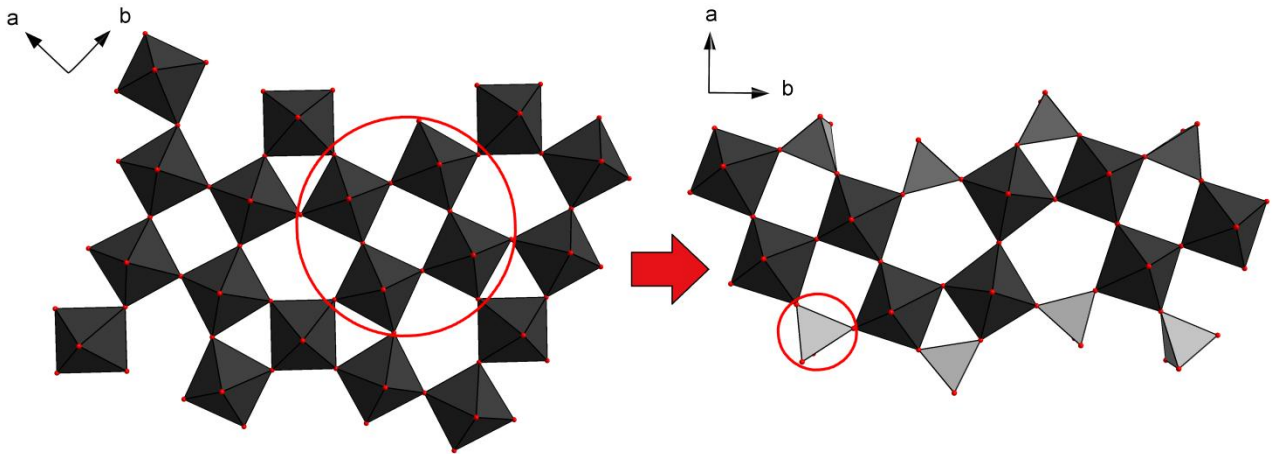


Рис.1.3. Взаємозв'язок структурних мотивів. Зліва показані елементи будови ТВБ, справа – будова $KNb_3P_3O_{15}$. Угрупування M_4O_{20} і місце “заміщення” в ньому октаедру фосфатним тетраедром виділені колом.

На відміну від сполук ТВБ, фосфато-ніобати володіють більшими за розміром тунелями, в яких можна легко замінити калій на більші катіони, такі як рубідій, талій або цезій (табл. 1.2), що, в поєднанні зі здатністю ніобію проявляти змінний ступінь окиснення, впливає на зростання структурної анізотропії.

Таблиця 1.2

Фосфати типу ТВБ з одновалентними йонами (пр. гр. Rnm)

Склад сполуки	Параметри елементарної комірки				За даними
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	
$RbNb_3P_3O_{15}$	13.352(1)	14.760(1)	6.457(7)	1272.52	[104]
$CsNb_3P_3O_{15}$	13.4454(10)	14.8114(11)	6.4422(7)	1282.93	[105]

„Заміна” двох октаедрів MO_6 у блочному фрагменті $[M_5O_{15}]_\infty$ (рис. 1.4а) структурного типу характерного для сполук з будовою змішаних вольфрамових бронз (ЗВБ) [106] призводить до утворення блоків $[M_3P_2O_{13}]_\infty$ ($M = Nb, Ta$). Досліджені сполуки утворюють гомологічний ряд, склад якого

описується узагальненою формулою $(K_3Nb_6P_4O_{26})_n \cdot (KNb_2PO_8)$, де $n = 1, 2$ і ∞ [107–109]. Варто відзначити, що структура цих сполук залежить як від „заміщених” положень тетраедрів PO_4 в $[M_3P_2O_{13}]_\infty$ та взаємної орієнтації блоків, так і від виду інтеркальованих у порожнини аніонного каркасу атомів лужних та лужноземельних металів.

У випадку першого члена гомологічного ряду $K_4Nb_8P_5O_{34}$ [107] тетраедричні фрагменти в блоці $[M_3P_2O_{13}]$ розташовані в *цис*-положенні. Послідовне добудовування блоків через спільні кисневі вершини один над одним за принципом „голова до хвоста” вздовж напрямку *c* призводить до формування нескінченних ланцюгів. У свою чергу ці ланцюги в площині (*ac*) утворюють двовимірну решітку, причому кожен наступний ланцюг повернутий відносно першого на 180° (рис. 1.4б). Елементарна кристалічна комірка складається з ансамблю (2×4) блочних фрагментів $[M_3P_2O_{13}]_\infty$. Паралельно напрямку *a* в аніонній підгратці $[Nb_8P_5O_{34}]^{4-}$ існують гексагональні тунелі двох типів: ГВБ і мінералу браунмілериту (БМ), складу $Ca_2(Fe,Al)O_5$ [110] з ромбічною кристалічною решіткою. Гексагональні кільця БМ-типу утворюються в результаті сполучення вершинного зв'язування двох груп по два октаедри двох ізольованих тетраедрів PO_4 . А в тунелях ГВБ-типу два одинарних тетраедри в шестичленному кільці розділені одним октаедром. У цих тунелях розташовуються йони-компенсатори.

Заміна частини катіонів калію на натрій [111] у першого члена гомологічного ряду спричинює перебудову кристалічного каркасу. Так, в структурі β - $K_2Na_{2-x}Nb_8P_5O_{34}$ нескінченні ланцюги розташовуються паралельно вздовж напрямку *c*. Подібний ефект також спостерігається у наступного представника ряду, $K_7Nb_{14}P_9O_{60}$ [108] ($n = 2$). В результаті такої видозміни кристалічного каркасу, структура ЗВБ з тунелями ГВБ і БМ типів зберігається (рис. 1.4в).

Будова кристалічного каркасу $K_3Nb_6P_4O_{26}$ ($n = \infty$) [109] суттєво відрізняється від решти представників ряду $(K_3Nb_6P_4O_{26})_n \cdot (KNb_2PO_8)$, що насамперед пов'язано зі зміною позицій, в яких відбувається „заміщення”

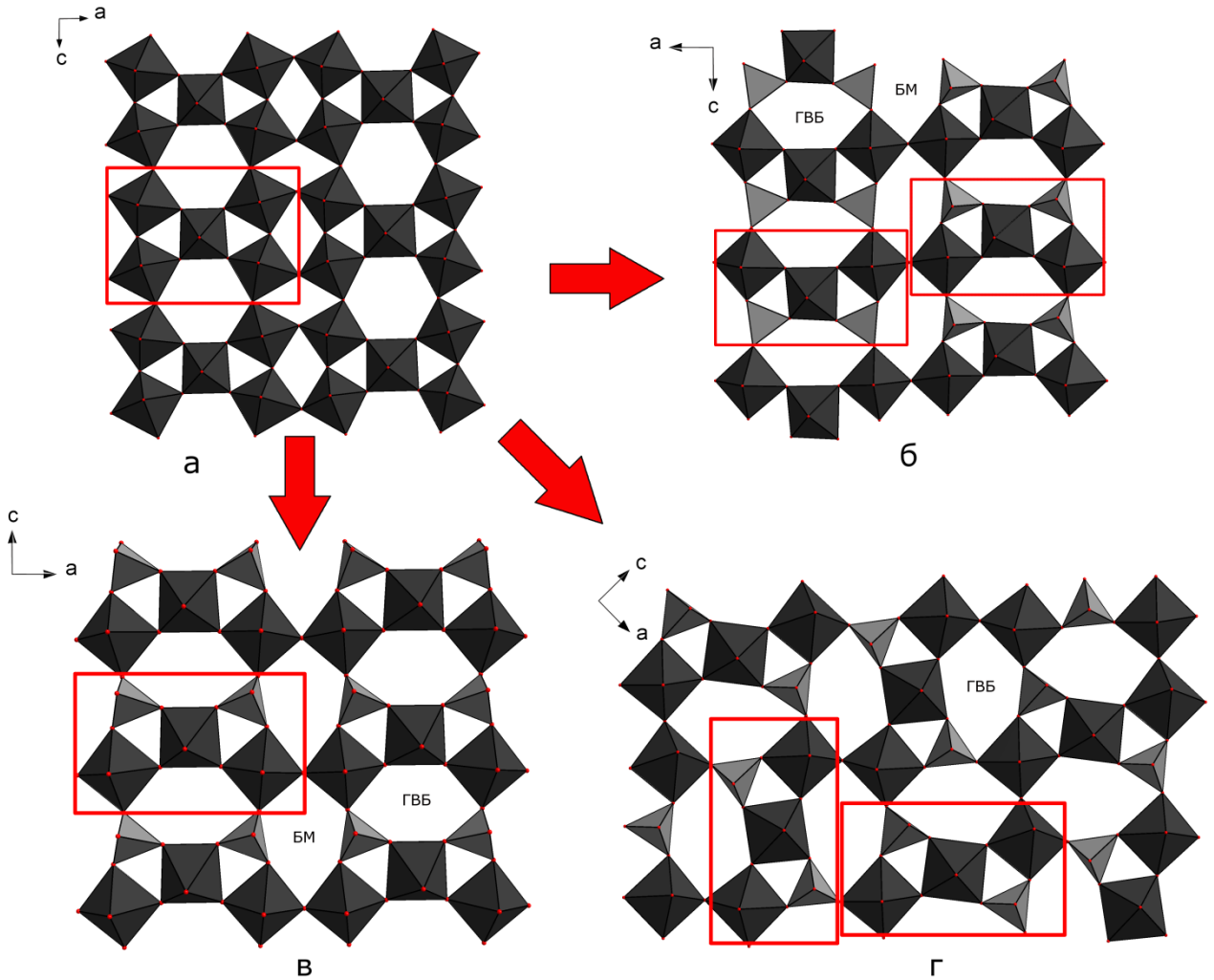


Рис.1.4. Взаємозв'язок структурних мотивів сполук гомологічного ряду $(K_3Nb_6P_4O_{26})_n \cdot (KNb_2PO_8)$: $Sb_2Mo_{10}O_{31}$ (а); $K_4Nb_8P_5O_{34}$ ($n = 1$) (б); $K_7Nb_{14}P_9O_{60}$ ($n = 2$) (в); $K_3Nb_6P_4O_{26}$ ($n = \infty$) (г). В рамках показано способи розміщення блочних фрагментів $[M_3P_2O_{13}]$ з *цис*- і *транс*-положенням тетраедрів PO_4 . Сполуки (а), (б) і (в) належать до ЗВБ, (г) – до ГВБ.

октаедрів MO_6 тетраедрами PO_4 у трансльованому фрагменті $[M_5O_{15}]$ (рис. 1.4г). Фосфатні тетраедри знаходяться в *транс*-положенні. Для цих блоків теоретично можливі два способи сполучення. Перший спосіб аналогічний тому, що був описаний для $K_{5-x}Nb_8P_5O_{34}$. За другим способом

будівельні блоки в площині (*ac*) орієнтуються перпендикулярно під кутом 90° , таким чином, що сформована двовимірна сітка умовно нагадує візерунок паркету (рис. 1.4г). На противагу $K_{5-x}Nb_8P_5O_{34}$ і $K_7Nb_{14+x}P_{9-x}O_{60}$, вздовж напрямку **b**, у цих каркасах існують тунелі лише одного з двох типів – або БМ, або ГВБ, відповідно. У випадку $K_3Nb_6P_4O_{26}$ реалізується сполучення угруповань $[M_3P_2O_{13}]$ за другим способом з тунелями типу ГВБ. Кристалографічні характеристики вищезгаданих фосфато-ніобатних бронз структурно пов'язаних з оксидами ЗВБ наведені у таблиці 1.3.

Таблиця 1.3

Параметри кристалічних ґраток фосфато-ніобатних бронз генеалогічно пов'язаних із оксидами ЗВБ-типу

Сполука	Тип ВБ	Пр. група	Параметри елементарної комірки				За даними
			<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , °	
$K_{5-x}Nb_8P_5O_{34}$	ЗВБ	<i>P2/c</i>	13.904(6)	6.453(3)	20.64(1)	125.05(1)	[107]
$K_5Al_{0.8}Nb_{7.2}P_5O_{34}$	ЗВБ	<i>P2/c</i>	13.747(2)	6.446(1)	20.588(3)	124.94(1)	[112]
$K_5Zr_2Nb_6P_5O_{34}$	ЗВБ	<i>P2/c</i>	13.991(3)	6.494(1)	20.814(5)	125.24(2)	[113]
$K_2TiNb_2P_2O_{13}$	ЗВБ	<i>P2/n</i>	13.788(3)	6.418(2)	16.927(3)	97.(??)	[14]
$K_{2.47}Ti_{1.15}Nb_{2.85}P_{2.5}O_{17}$	ЗВБ	<i>P2/n</i>	13.7864(7)	6.4078(3)	16.9384(7)	83.15(1)	[114]
$K_{2.92}Ti_{1.42}Nb_{2.58}P_{2.5}O_{17}$	ЗВБ	<i>P2/n</i>	13.800(1)	6.412(2)	16.893(3)	83.33(1)	[115]
β - $K_2Na_{2-x}Nb_8P_5O_{34}$	ЗВБ	<i>P-4m2</i>	10.612(1)	10.612(1)	6.384(1)	90.00	[111]
$K_4Nb_8P_4SiO_{34}$	ЗВБ	<i>P-4m2</i>	10.6050(9)	10.6050(9)	6.4099(5)	90.00	[116]
$Ba_{0.84}Rb_3Nb_8P_5O_{34}$	ЗВБ	<i>P-4m2</i>	10.6604(8)	10.6604(8)	6.4434(4)	90.00	[117]
$K_7Nb_{14+x}P_{9-x}O_{60}$	ЗВБ	<i>Pnma</i>	36.883(3)	10.603(1)	6.4526(5)	90.00	[108]
$K_{6.10}Ba_{0.63}Nb_{14}P_9O_{60}$	ЗВБ	<i>Pnma</i>	36.809(3)	10.596(1)	6.459(1)	90.00	[9]
$K_3Nb_3WO_9P_2O_8$	ГВБ	<i>Pnma</i>	14.667(2)	14.508(3)	7.179(1)	90.00	[118]
$Rb_3Nb_3WO_9P_2O_8$	ГВБ	<i>Pnma</i>	14.905(1)	14.534(1)	7.192(1)	90.00	[118]
$Cs_3Nb_3WO_9P_2O_8$	ГВБ	<i>Pnma</i>	15.152(1)	14.596(1)	7.255(5)	90.00	[118]
$K_3Nb_6P_4O_{26}$	ГВБ	<i>Pnma</i>	14.7484(9)	31.582(2)	9.3859(6)	90.00	[109]

До іншої групи складних фосфатів належать фосфати ніобію і танталу зі структурою характерною для оксидів типу M_xWO_3 ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, x \leq 0.4$). Ці бронзи вздовж напрямку **[001]** містять трансльовані елементи $[M_3O_{15}]$ (рис. 1.5а), які об'єднуються через спільні кисневі вершини в тривимірний каркас з гексагональними тунелями **[119]**. „Заміна” одного октаедру на фосфатну групу призводить до формування блоків $[M_2PO_{13}]$

(рис. 1.5б). Наявність таких структурних одиниць вперше зафіксовано у $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Cs}_2\text{Nb}_6\text{P}_3\text{O}_{24}$ [4]. Цей фосфат можна розглядати як представника

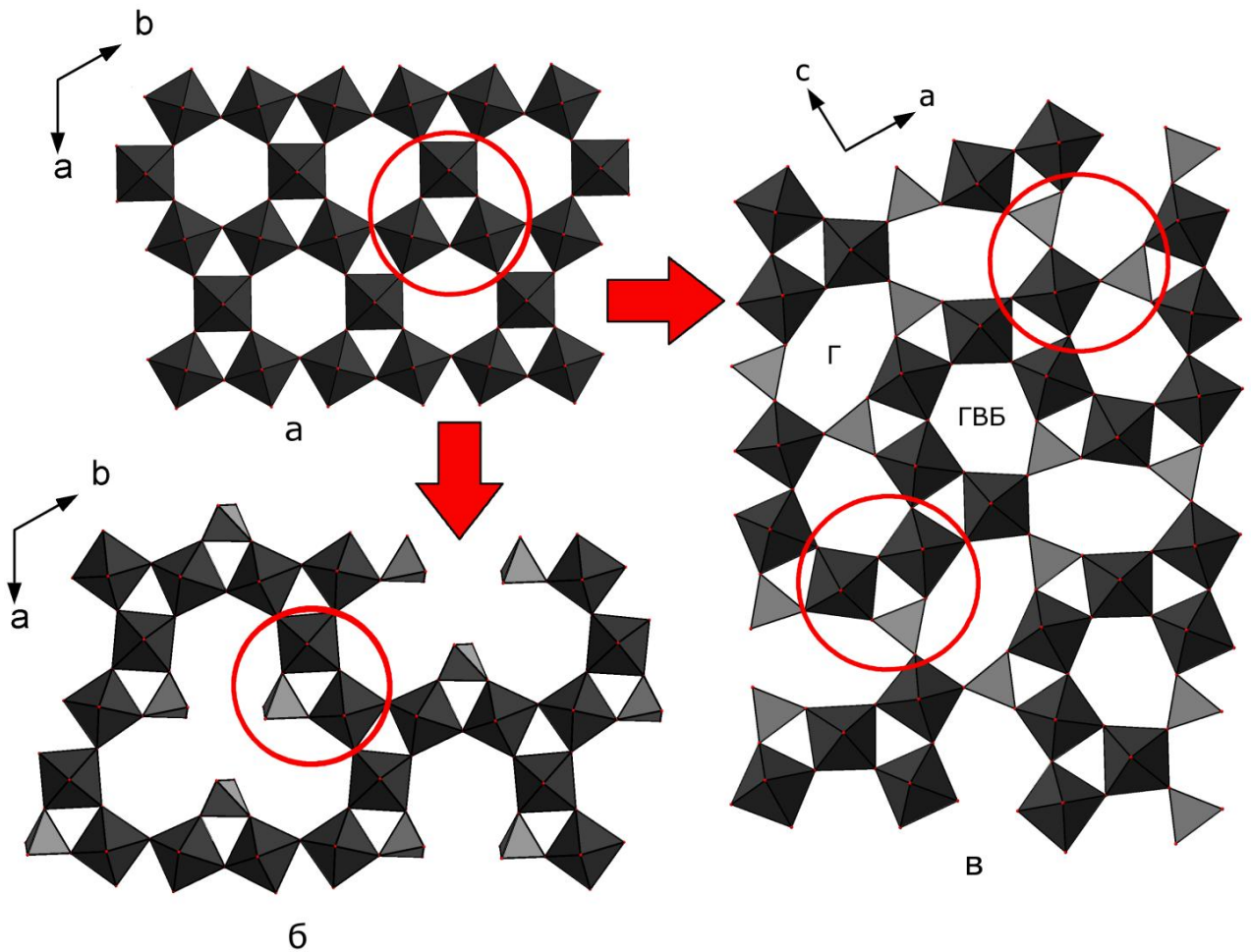


Рис. 1.5. Взаємозв'язок структурних мотивів фосфатних бронз ізоструктурних з оксидами ГВБ типу: $\text{Cs}_x(\text{Nb}_x\text{W}_{1-x})\text{O}_3$ та $\text{Rb}_{10}\text{Nb}_{29.2}\text{O}_{78}$ (а); $\text{Ca}_{0.5}\text{Cs}_2\text{Nb}_6\text{P}_3\text{O}_{24}$ (б); RbNb_2PO_8 (в). Будівельні блочні фрагменти $[\text{M}_3\text{O}_{15}]$ і його похідні $[\text{M}_2\text{PO}_{13}]$ та $[\text{MP}_2\text{O}_{12}]$ виділено колом.

гомологічного ряду $(\text{K}_3\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26})_n(\text{KNb}_2\text{PO}_8)$ з $n = 0$. Трьохвимірна аніонна підгратка формується шляхом поєднання нескінченних ланцюгів $[\text{Nb}_2\text{PO}_{13}]_\infty$ вздовж напрямку c . Об'єднання трьох таких ланцюгів веде до утворення тунелів, заповнених катіонами цезію. Варто відзначити, що ці тунелі є нашаруванням „незамкнених” шестичленних кілець розташованих один над одним перпендикулярно площині (001) . Між трьома сусідніми

„незамкнутими” циклами існує порожнина, в якій катіони Ca^{2+} міцно зв’язані з шістьма оксигенами ($\langle \text{Ca-O} \rangle = 2,46 \text{ \AA}$). В таблиці 1.4 наведені кристалографічні параметри вказаної сполуки та фосфатів ніобію і танталу цього ж типу з різними йонами-компенсаторами.

Таблиця 1.4

Параметри кристалічних ґраток фосфато-ніобатних бронз, загального складу $AM_2\text{PO}_8$, генеалогічно пов’язаних із оксидами ГВБ-типу

Сполука	Пр. група	Параметри елементарної комірки				За даними
		$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\beta, ^\circ$	
$\text{Ca}_{0.5+x}\text{Cs}_2\text{Nb}_6\text{P}_3\text{O}_{24}$	<i>R32</i>	13.3799(9)	13.3799(9)	10.3713(10)	120	[4]
$\text{NaRb}_2\text{Nb}_6\text{P}_3\text{O}_{24}$	<i>R32</i>	13.3518(5)	13.3518(5)	10.3415(5)	120	[120]
$\text{K}_{0.67}\text{Li}_{0.33}\text{Nb}_2\text{PO}_8$	<i>R32</i>	13.095(5)	13.095(5)	10.242(5)	120	[19,23]
$\text{K}_{0.67}\text{Li}_{0.33}\text{Nb}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{PO}_8$	<i>R32</i>	13.239(5)	13.239(5)	10.397(5)	120	[19]
$\text{K}_{0.67}\text{Li}_{0.33}\text{Nb}_{1.00}\text{Ta}_{1.0}\text{PO}_8$	<i>R32</i>	13.241(5)	13.241(5)	10.393(5)	120	[19]
$\text{K}_{0.67}\text{Li}_{0.33}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{PO}_8$	<i>R32</i>	13.247(5)	13.247(5)	10.390(5)	120	[19]
$\text{K}_{0.67}\text{Li}_{0.33}\text{Ta}_2\text{PO}_8$	<i>R32</i>	13.237(5)	13.237(5)	10.364(5)	120	[19,23]
$\text{Tl}_{0.792}\text{Na}_{0.213}\text{Nb}_2\text{PO}_8$	<i>R32</i>	13.345(2)	13.345(2)	10.324(3)	120	[22]
$\text{K}_{0.67}\text{Ag}_{0.333}\text{Nb}_2\text{PO}_8$	<i>R32</i>	8.5212(5)	8.5212(5)	8.5212(5)	104.698(1)	[23]
$\text{Na}_{1/2}(\text{H}_3\text{O})_{1/2}\text{Nb}_2\text{PO}_8$	<i>R32</i>	8.4962(5)	8.4962(5)	8.4962(5)	104.775(2)	[19]
RbNb_2PO_8	<i>Pnma</i>	13.815(1)	15.884(2)	12.675(2)	90	[10]

У роботі [10] повідомляється про синтез фосфату рубідію, RbNb_2PO_8 , зі структурою, нехарактерною для решти фосфатів, із загальним складом $AM_2\text{PO}_8$, що зумовлено зміною місця і кількості позицій, в яких тетраедри PO_4 „заміщують” октаедри MO_6 . У кристалічному каркасі складного фосфату рубідію (рис. 1.5в), окрім блоків $[\text{Nb}_2\text{PO}_{13}]$, можна побачити фрагменти $[\text{NbP}_2\text{O}_{12}]$. Результатом апікального сполучення цих фрагментів, перпендикулярно напрямку $[010]$, є формування двохвимірної мереживної сітки з двома сортами замкнутих кілець. Перший сорт нагадує кільця ГВБ-типу, що складаються з вершинно-сполучених п’яти октаедрів NbO_6 і одного тетраедру PO_4 , тоді як другий побудований з послідовно зв’язаних в гептагональне кільце чотирьох октаедрів і трьох тетраедрів, за схемою $[2\text{Nb}(2)\text{O}_6 + \text{Nb}(3)\text{O}_6 + \text{Nb}(6)\text{O}_6 + 2\text{P}(1)\text{O}_4 + \text{P}(2)\text{O}_4]$. Тривимірна структура

утворюється в результаті накладання двохвимірних сіток одна на одну за принципом $AABB\dots$, де кожен наступний подвійний шар спрямований в протилежному напрямку відносно попереднього під кутом 180° в площині паралельній до (ac) . Такий спосіб сполучення елементів структури спричинює зниження симетрії з гексагональної ($R32$) до ромбічної ($Pnma$) і збереження відкритого типу каркасу з тунелями, в яких розташовані атоми рубідію трьох видів.

До числа сполук з частковим заміщенням фосфатними тетраедрами октаедричних позицій оксидної матриці можна віднести групу складних фосфатів $A_3Nb_5P_2O_{19}$ ($A = Na^+, K^+, Rb^+, Tl^+$) [21, 121, 122], формально представлену як $(ANb_2PO_8)_2 \cdot ANbO_3$. Структури фосфатів цієї групи і оксиду $Rb_{10}Nb_{29.2}O_{78}$ [123] (рис. 1.5а) мають споріднені трансльовані фрагменти $[Nb_6O_{27}]$, які складаються з шести апікально сполучених октаедрів NbO_6 за схемою [3+3]. Проте в будові сполук типу $A_3Nb_5P_2O_{19}$, окрім вищезгаданих блоків, також присутні змішані поліедричні угруповання $[Nb_3P_3O_{24}]$, в яких штаби з трьох октаедрів поєднуються з трьома фосфатними групами. Вздовж напрямку c обидва сорти фрагментів послідовно сполучаються в ланцюги через окремі октаедри $Nb(1)O_6$ та $Nb(2)O_6$ за принципом $[-Nb(1)O_6-Nb_3P_3O_{24}-Nb(2)O_6-Nb_6O_{27}-Nb(2)O_6-Nb_3P_3O_{24}-Nb(1)O_6-]$. В кожному наступному блоці (Nb_6O_{27} чи $Nb_3P_3O_{24}$) відбувається поворот навколо осі третього порядку, яка проходить через центр ланцюга. Об'єднання сусідніх ланцюгів призводить до утворення кристалічного каркасу із зигзагоподібними тунелями розташованих вздовж напрямків $[110]$ та $[210]$. В тунелях, складених з гексагональних кілець двох видів ($[4NbO_6+2PO_4]$ та $[5NbO_6+PO_4]$), розташовані йони-компенсатори, які залежно від хімічної природи елемента можуть займати різну кількість позицій (табл. 1.5). Так, на відміну від Rb^+ (дві позиції), для Tl^+ , при майже однакових йонних радіусах, кількість позицій збільшується до восьми, що пояснюється стереохімічною активністю вільної електронної пари $6s^2$ атомів Tl^+ [124–127]. Подібний ефект також був зафіксований в $RbNbWO_6$ і $TlNbWO_6$ [128] з октаедричною

структурою пірохлору і у випадку гексагональних бронз $M_x\text{WO}_3$ ($M = \text{Rb}^+, \text{Tl}^+$ і In^+) [129].

Таблиця 1.5

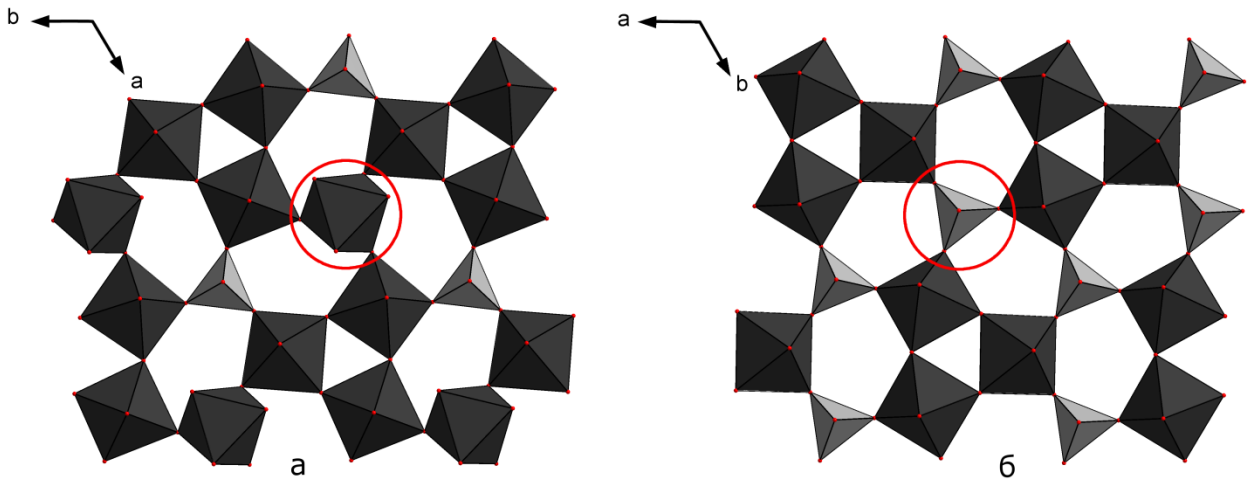
Параметри кристалічних ґраток фосфато-ніобатних бронз, що містять блочні фрагменти $[\text{Nb}_6\text{O}_{27}]$

Сполука	Пр. група	Параметри елементарної комірки		За даними
		$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	
$\text{Na}_3\text{Nb}_5\text{P}_2\text{O}_{19}$	$R3c$	12.979(3)	53.613(2)	[21]
$\text{K}_3\text{Nb}_5\text{P}_2\text{O}_{19}$	$R3c$	13.002(7)	53.742(3)	[21]
$\text{Rb}_3\text{Nb}_5\text{P}_2\text{O}_{19}$	$R3c$	12.989(2)	53.9120(60)	[121]
$\text{Tl}_3\text{Nb}_5\text{P}_2\text{O}_{19}$	$R3c$	13.027(3)	53.616(6)	[21,122]
$\text{Na}_6\text{Nb}_8\text{P}_5\text{O}_{35}$	$R32$	8.9185(5)	30.055(11)	[130]
$\text{K}_3\text{Na}_3\text{Nb}_8\text{P}_5\text{O}_{35}$	$R32$	8.961(1)	30.204(2)	[130]
$\text{Tl}_2\text{NbO}_2\text{PO}_4$	$R-3$	8.746(2)	44.7530(70)	[134]
$\text{BaNb}_7\text{P}_6\text{O}_{33}$	$P-31c$	9.992(1)	14.635(3)	[135]

Як і у попередньому випадку сполуки зі структурою типу $A_6\text{Nb}_8\text{P}_5\text{O}_{35}$ [130, 131] містять будівельні блоки $[\text{Nb}_6\text{O}_{27}]$. У площині (001) сусідні блоки сполучаються один з одним через окремі тетраедри PO_4 та октаедри NbO_6 , в яких вісь третього порядку розташована паралельна напрямку c . Варто зазначити, що проекція двохвимірної сітки цього фосфату в площині (001) нагадує будову природного мінералу бельковіту $\text{Ba}_3\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ [132, 133]. В обох сполуках трансляційні фрагменти $[\text{Nb}_6\text{O}_{27}]$ орієнтуються в одному напрямку, що відображається у подібності параметрів елементарної комірки. Однак на відміну від $A_6\text{Nb}_8\text{P}_5\text{O}_{35}$, у $\text{Ba}_3\text{Nb}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ зв'язування блоків здійснюється через дисилікатні групи Si_2O_7 . З іншого боку, аніонний каркас $[\text{Nb}_8\text{P}_5\text{O}_{35}]^{6-}$ має спільні структурні мотиви з фосфатом $\text{Tl}_2\text{NbO}_2\text{PO}_4$ [134]. В обох сполуках в площині (001) присутні пентагональні кільця складені з октаедричних і тетраедричних фрагментів. У випадку $\text{Na}_6\text{Nb}_8\text{P}_5\text{O}_{35}$ кільце побудоване з чотирьох октаедрів MO_6 і одного тетраедру PO_4 за схемою $[3\text{Nb}(1)\text{O}_6+\text{Nb}(2)\text{O}_6+\text{P}(1)\text{O}_4]$, причому вісь третього порядку октаедру NbO_6 направлена вздовж напрямку c (рис. 1.6а). Тоді як для фосфату $\text{Tl}_2\text{NbO}_2\text{PO}_4$ в

двохвимірній сітці цей октаедричний фрагмент замінено на PO_4 -тетраедр (рис. 1.6б).

Рис. 1.6. Проекція фрагментів структури $\text{Na}_6\text{Nb}_8\text{P}_5\text{O}_{35}$ (а) та $\text{Tl}_2\text{NbO}_2\text{PO}_4$ (б) в



площині (ab).

Іншим прикладом сполук, які містять будівельні фрагменти $[\text{Nb}_6\text{O}_{27}]$ в структурі є $\text{NaNb}_7\text{P}_6\text{O}_{33}$ [135]. Ці блоки входять до складу нескінченних ланцюгів, сполучених за принципом $[-\text{Nb}_6\text{O}_{27}-3\text{PO}_4-\text{NbO}_6-3\text{PO}_4-\text{Nb}_6\text{O}_{27}-]$. Подібні структурні мотиви були виявлені у вищезгаданих фосфатів типу AM_2PO_8 [4]. Проте на відміну від $\text{NaNb}_7\text{P}_6\text{O}_{33}$ у сполук з аніонним каркасом $[\text{M}_2\text{PO}_8]$ в ланцюгу зв'язування октаедричних фрагментів здійснюється лише через три фосфатні тетраедри, $[-\text{Nb}_6\text{O}_{27}-3\text{PO}_4-\text{Nb}_6\text{O}_{27}-]$.

Методом твердофазної взаємодії в системі Na-Nb-P-O були синтезовані фосфати ніобію $\text{Na}_{2+x}\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$ [5], $\text{Na}_{4-x}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$ [136] та $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ [137] (табл. 1.6) зі структурою, що нагадує монофосфатні вольфрамові бронзи з пентагональними тунелями (МФВБ_П), загального складу $\text{Na}_x(\text{MO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$. Кристалічний каркас цих бронз складається з шарів ReO_3 -типу розташованих паралельно площині (010) . Вздовж напрямку **a** октаедри MO_6 сполучаються через спільні кисневі вершини у зигзагоподібні ланцюги. Подібні ланцюги було виявлено, вздовж напрямку **[001]**, в структурі $\text{CaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ [138].

Параметри кристалічних ґраток фосфато-ніобатних бронз зі структурою
монофосфатних і дифосфатних ВБ

Сполука	Пр. група	Параметри елементарної комірки				За даними
		<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , °	
$\text{Na}_{2+x}\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$	<i>P2₁2₁2</i>	19.8050(10)	14.3859(7)	5.3960(4)	90	[5]
$\text{Na}_{4-x}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$	<i>C2/c</i>	32.850(4)	5.3484(4)	13.252(2)	97.79(1)	[136]
$\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$	<i>P2₁</i>	6.635(1)	5.352(1)	17.967(5)	90.33(?)	[137]
$\text{CaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$	<i>C2/c</i>	14.930(3)	10.824(3)	5.214(2)	93.59(2)	[138]
$\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_6\text{O}_{35}$	<i>Pbam</i>	8.4992(7)	15.3390(8)	10.5913(9)	90	[139]

Сполучення октаедричних фрагментів ReO_3 -типу здійснюється за допомогою прошарку, що складається з окремих тетраедрів PO_4 . У місцях такої комбінації поліедричних угруповань існують пентагональні кільця, які вздовж напрямку **b** формують тунелі, заповнені катіонами натрію. На відміну від вищезгаданих фосфатів, в сполуці $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_6\text{O}_{35}$ [139] в поліедричних шарах реалізується зв'язування фосфатних тетраедрів в пірофосфатну групу. Цей фосфат можна вважати третім гіпотетичним членом серії дифосфатних вольфрамових бронз з пентагональними тунелями (ДФВБ_{II}).

1.4. Кореляції між структурою та властивостями складних фосфатів ніобію і танталу

Завдяки особливостям кристалічної будови та одночасній присутності катіонів металу в окисненій d^0 та відновленій d^1 формі сполуки на основі фосфатних бронз перехідних металів (Ti, V, Nb, Ta, Mo, W [140, 141]) володіють рядом цінних властивостей [98], серед яких важливе місце займають металічна провідність та модуляція хвилі густини заряду (“charge density wave”) при переходах типу метал-напівпровідник або метал-метал [40]. Значна структурна анізотропія позитивно відбивається на фізичних властивостях цих сполук. Так PWO_5 , другий член монофосфатних вольфрамових бронз із пентагональними тунелями, загального складу $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$, в проміжку температур від -265 до 115 °C є анізотропним

напівпровідником і володіє магнітною сприйнятливістю з антиферомагнітним типом впорядкування доменів при $-260\text{ }^{\circ}\text{C}$. В той час наступні члени цього ряду ($m = 4, 6$ і 7) за кімнатної температури володіють металічною провідністю, а при низьких температурах проявляється модуляція хвиль густини заряду [142].

Дослідження провідних і магнітних властивостей у фосфато-ніобатних бронзах [9, 143, 144], отриманих шляхом твердофазної взаємодії та кристалізації з розплавів хлоридів лужних металів у системах $M_2O-MCl-Nb_2O_5-P_2O_5$ ($M = Na, K$) [5, 9, 99, 111, 108, 109, 136, 137, 139, 144], показали, що ці матеріали, на відміну від ізоструктурних їм фосфатних ВБ, належать до напівпровідників вузької зони. Встановлено [143], що електричний опір залежить від типу лужного металу (при заміні Na на K опір і енергія активації переходу носіїв заряду у збуджений стан зростає). Спостережувані напівпровідні властивості фосфато-ніобатних бронз обумовленні двома чинниками:

- малою величиною „вільної” електронної густини. Значення електронної густини, розрахованої за хімічними формулами, коливається в межах $0.11-0.5$ е/ніобій, тоді як для представників сімейства МФВБ_П вона складає $0.3-0.5$ е/вольфрам;
- значним викривленням октаедрів NbO_6 в порівнянні зі структурою ReO_3 -типу. Валентні кути $Nb-O-Nb$ в ланцюжках з октаедрів, відрізняються від $180-90^{\circ}$, що погіршує перекривання $4d$ -орбіталей атомів ніобію та $2p$ -орбіталей атомів кисню і, відповідно, знижує ефективність передачі електронного імпульсу.

Серед фосфатно-ніобатних бронз низьку енергію активації та напівметалічні властивості було виявлено лише у складного фосфата $K_2Na_2Nb_8P_6O_{35}$, для якого характерне високе значення „вільної” електронної густини (0.5 е/ніобій), делокалізованої на атомах ніобію псевдо-двовимірних ланцюгів $[Nb_4O_{11}]_{\infty}$. Тоді як α - $K_5Nb_8P_5O_{34}$ і β - $K_2Na_2Nb_8P_5O_{34}$, внаслідок слабого перекривання орбіталей, що пов’язано із значним викривленням

октаедрів NbO_6 , практично є діелектриками (опір за кімнатної температури $> 10^7 \text{ Ом}\cdot\text{см}$).

Окрім електропровідних властивостей складні фосфати на основі ніобію і танталу можуть проявляти йонну провідність, нелінійно-оптичні та фотокаталітичні властивості.

Нелінійно оптичні властивості (НЛО), неорганічних сполук з нецентросиметричною кристалічною решіткою, зумовлені макроскопічною спонтанною поляризацією НЛО-активних низькосиметричних аніонних груп [145]. До них належать октаедричні фрагменти MO_6^{n-} сполук зі структурою перовскіту або вольфрамівих бронз, IO_3^- – в йодатах, $\text{V}_3\text{O}_6^{3-}$ – у $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$, NO_2^- – в нітритах і PO_4^{3-} групи у фосфатах. Матеріали на їх основі володіють значною ефективністю процесу генерації другої гармоніки (ГДГ), високими коефіцієнтами прозорості, широким частотним діапазоном фазового синхронізму, хімічною та температурною стійкістю в умовах високоенергетичного лазерного опромінення [146, 147].

Спонтанна поляризація у фосфатах KH_2PO_4 (KDP) і $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP), із тетраедричним аніонним каркасом, зумовлена орієнтаційною перебудовою елементів структури за механізмом впорядкування-розупорядкування. Основною структурною одиницею кристалів цих сполук є групи $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$. Згідно з даними рентгенівської і нейтронної [148, 149] дифракції монокристалічних зразків, кожна PO_4^{3-} сполучається водневим зв'язком з двома атомами гідрогену і формує H_2PO_4^- . В свою чергу атоми гідрогену H_2PO_4^- зв'язуються з двома парами атомів кисню сусідніх тетраедрів PO_4^{3-} . В результаті такої орієнтації виникає викривлення фрагментів H_2PO_4^- . Впорядкування кристалічної структури можливе лише при охолодженні нижче критичної температури.

У випадку LiNbO_3 (LN), KTaO_3 (КТ) та $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BANAN) поява дипольного моменту і, відповідно, оптичних властивостей пов'язана зі зміщенням d^0 катіону перехідного металу M з центру октаедру MO_6 ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$), що спричинює деформацію останнього. Так в структурі КТР октаедри

TiO_6 зв'язуються через кисневі вершини в ланцюги вздовж полярного напрямку, при цьому атоми кисню в октаедрах $\text{Ti}(1)\text{O}_6$ знаходяться у *цис*-, а $\text{Ti}(2)\text{O}_6$ – в *транс*-положенні [150]. Зв'язки $M\text{--O}$ в ланцюгах поділяються на дві групи: короткі (1.70–1.75 Å) та довгі (2.10–2.15 Å). НЛО властивості можуть проявлятися і у випадку виключно *транс*-сполучення октаедричних ланцюгів. Типовими прикладами таких сполук є $\text{K}_2(\text{NbO})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ і ANbOB_2O_5 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [151, 152].

За результатами дослідження ГДГ було встановлено, що в ряді промислововажливих матеріалів $\text{KN}_2\text{PO}_4\text{--LiNbO}_3\text{--KTiOPO}_4$ значення поляризованості зростає від KDP до KTP [153].

Принципово важливе значення для прояву НЛО властивостей мають d^0 катіони [154, 155]. Так у KSnOPO_4 і KSbOSiO_4 , ізоструктурних KTP, з повністю заповненим d -рівнем величина сигналу ГДГ знижується. Напротивагу цьому, заміщення частини атомів Ti^{4+} на Nb^{5+} або Ta^{5+} у складі KTiOPO_4 позитивно впливає на НЛО характеристики матеріалу [156–171], зокрема підвищує частоту ІАГ лазерів і на 10–20 % покращує ефективність ГДГ відгуку [172, 173].

В роботах [19, 23] повідомляється про синтез складних фосфатів на основі ніобію і танталу, загального складу $AM_2\text{PO}_8$ ($A = \text{H}_3\text{O}, \text{NH}_4, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Ag}; M = \text{Nb}, \text{Ta}$) з нецентросиметричним відкритим аніонним каркасом. Мотив кристалічної структури сполук вказаного ряду генеалогічно пов'язаний зі сполуками ГВБ-групи. Розрахунки октаедричного викривлення показали, що зсув ніобію відносно центру NbO_6 у $\text{Na}_{1/2}(\text{H}_3\text{O})_{1/2}\text{Nb}_2\text{PO}_8$ ($\Delta_{\text{окт}} = 0.203$ Å) подібний до зсуву Ti у TiO_6 сполук KTP-типу. Для $\text{Ti}(1)$ і $\text{Ti}(2)$ в KTiOPO_4 $\Delta_{\text{окт}}$, відповідно, складає 0.229 і 0.174 Å. Однак на противагу KTP та його аналогам, в яких деформація октаедрів TiO_6 виникає лише вздовж одного напрямку, у випадку сполук типу $AM_2\text{PO}_8$ утворюються три коротких ($d < 1.95$ Å) і три довгих ($d > 2.05$ Å) $M\text{--O}$ зв'язки. Співставлення величини сигналу ГДГ монодисперсних кристалічних зразків $\text{Na}_{1/2}(\text{H}_3\text{O})_{1/2}\text{Nb}_2\text{PO}_8$ і

$\text{Na}_{1-x}(\text{H}_3\text{O})_x\text{Ta}_2\text{PO}_8$, синтезованих гідротермальним методом, (більше $100\times\alpha\text{-SiO}_2$) демонструє ефективність на рівні $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ($82\times\alpha\text{-SiO}_2$).

НЛО властиві також були виявлені у групи фосфато-ніобатів, отриманих твердофазним методом, загального складу $M_x\text{Nb}_4\text{P}_2\text{O}_{17}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [174] зі структурою $\text{Zn}_2\text{Nb}_4\text{P}_2\text{O}_{17}$. Сигнал ГДГ цих матеріалів приблизно в двічі більший за сигнал KDP.

Як відзначалось у попередньому розділі складним фосфатам зі структурою ВБ притаманні тривимірні аніонні каркаси з наскрізними тунелями. Окрім великих пентагональних і гексагональних тунелів, у будові цих сполук присутні перовскітоподібні кубоктаедричні порожнини, що підвищує дифузію невеликих за розміром катіонів (Li^+ , Na^+ , Ag^+) вздовж певних кристалографічних напрямків.

В структурі $\text{Na}_6\text{Nb}_8\text{P}_5\text{O}_{35}$ [130] катіони натрію розташовані в порожнинах двох типів. $\text{Na}(1)$ жорстко фіксований у трьох вузьких порожнинах, з міжатомною відстанню $\text{Na}(1)\text{--O}$ в межах $2.35\text{--}2.53 \text{ \AA}$ і низьким значенням ізотропного теплового параметру ($B_{\text{izo}} \approx 1.4 \text{ \AA}^2$). Тоді як катіони $\text{Na}(2)$ знаходяться в дуже великих порожнинах з відстанями $\text{Na}(2)\text{--O}$ значно більшими за 2.60 \AA . Вздовж напрямку c , ці порожнини сполучені з видовженими тунелями. Діаметр цих кілець перевищує той, що є необхідний для вільного руху катіонів Na^+ в середині шарів $[\text{Nb}_8\text{P}_2\text{O}_{29}]_{\infty}$. Велике значення ізотропного теплового параметру ($B_{\text{izo}} = 4.1 \text{ \AA}^2$) підтверджує слабкий зв'язок катіонів цього типу з оточуючими атомами кисню. Подібна ситуація спостерігається у $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_6\text{O}_{35}$ [139] та $\beta\text{-K}_2\text{Na}_{2-x}\text{Nb}_8\text{P}_5\text{O}_{34}$ [111]. Розупорядкування атомів натрію в обох сполуках становить $\approx 5.6 \text{ \AA}^2$.

Для калійвмісних фосфатно-ніобатних бронз високу рухливість катіонів K^+ було виявлено у $\text{K}_{5-x}\text{Nb}_8\text{P}_5\text{O}_{34}$ [107]. Фактор термічного розупорядкування катіонів калію декількох сортів, розташованих у порожнинах в місцях перетину пентагональних та гексагональних тунелів броунмілеритового типу, лежить в межах $5.2\text{--}6.05 \text{ \AA}^2$. Для великих за розмірами катіонів Cs^+ , що

знаходяться в гексагональних тунелях складного фосфату ніобію $\text{Ca}_{0,5}\text{Cs}_2\text{Nb}_6\text{P}_3\text{O}_{24}$ зі структурою ГВБ, він складає 4.7 \AA^2 [22].

Дослідження йонної провідності групи складних фосфатів $\text{A}_3\text{Nb}_5\text{P}_2\text{O}_{19}$ ($\text{A} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Tl}^+$) [21], вимірювання комплексного імпедансу в температурному діапазоні $300\text{--}550 \text{ }^\circ\text{C}$ для K^+ і Tl^+ та $210\text{--}520 \text{ }^\circ\text{C}$ для Na^+ показали, що натрійвмісний зразок володіє нижчою енергією активації (0.66 eВ) і кращою провідністю в порівнянні з майже аналогічними значеннями для талій- і калійвмісних сполук (0.77 і 0.80 eВ, відповідно). Цей факт пов'язаний з подібністю йонних радіусів: 1.51 і 1.59 \AA для K^+ і Tl^+ , відповідно, тоді як йонний радіус більш рухливого катіону натрію при ідентичній координації становить 1.32 \AA [66].

При синтезі монокристалів методом розчин-розплавної кристалізації в системі $\text{K}_2\text{O}\text{--}\text{TiO}_2\text{--}\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}\text{P}_2\text{O}_5$ було виявлено, що сполуки зі структурою КТР існують в області збідненій на оксид ніобію (до 11.3 ат. % Nb) [175]. Подальше збільшення вмісту ніобію, що супроводжується значним розупорядкуванням атомів калію в тунельних пустотах аніонного каркасу, викликає структурну трансформацію. При вмісті Nb більше 64.5 ат. % Nb/(Nb+Ti) існує ряд твердих розчинів моноклінної сингонії (пр. гр. $P2/n$) з хімічним складом близьким до формули $\text{K}_2\text{TiNb}_2\text{P}_2\text{O}_{13}$ [14, 114, 115] зі структурою характерною для фосфатних бронз. Йонна провідність цих сполук за температури $298 \text{ }^\circ\text{C}$ становить $300 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

Перспективним напрямком застосування розглянутих каркасних сполук є гетерогенний фотокаталіз процесів розкладу різних органічних забруднювачів та конверсії води для синтезу водню, як альтернативного виду палива.

Фотокаталітична активність напівпровідників залежить від здатності генерувати пари електрон-дірка, їх розділення і міграції на поверхню каталізатора, де відбувається утворення гідроксильних OH^\cdot -радикалів з високим окиснювальним потенціалом. Ефективність цього процесу пов'язана

з електронними і структурними особливостями конкретного напівпровідника [176].

На сьогоднішній день більшість типових гетерофазних фотокаталізаторів (TiO_2 [177], SrTiO_3 [178], BaTi_4O_9 [179], $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [180], $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ [181], NaTaO_3 [182]) працюють в області УФ випромінювання ($\lambda < 400$ нм). Додування кристалічних матриць цих оксидів катіонами перехідних металів (Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Fe, Ru, Au, Ag, Pt) [183–185] або неметалами (N, S, C, B, P, I, F) [186–188] дозволяє корегувати енергію забороненої зони і підвищує ефективність фотокаталізу в область видимого світла. В роботі [189] вказується на переваги легування аніонами неметалів, в зв'язку з їх меншою схильністю до формування центрів рекомбінації на поверхні TiO_2 . Формування мономолекулярного шару фосфату титану на частинках анатазу покращує адсорбцію органічних сполук і посилює фотодеградаційну активність каталізатору [190].

Дослідження фотокаталітичних властивостей мезопористого фосфату титану [191], побудованого з послідовно сполучених через спільні кисневі вершини тетраедрів TiO_4 і PO_4 , показали високу фотокаталітичну активність конверсії води. Ці результати пояснюються наявністю однотипних відкритих порожнин з великою внутрішньою поверхнею, в яких відбувається розклад молекул води. Крім того, на поверхні каталізатору присутні сильно поляризовані зв'язки $\text{P}-\text{O}^-\text{H}^+$, що значно полегшує розділення носіїв заряду під час процесу конвесії.

Методом твердо-фазної взаємодії був синтезований складний фосфат BiCu_2PO_6 [192], з шириною забороненої зони 2.5 еВ, що дає можливість використовувати цю сполуку як ефективний каталізатор в діапазоні видимих частот випромінювання ($\lambda > 420$ нм).

В патенті [193] відзначається ефективність застосування комбінованих каталізаторів на основі фосфатних бронз $A_xM_{2m}P_4O_{6m+6}$ ($A = \text{Li, Na, K}$; $M = \text{Nb, Ta}$; $x = 2, 3, 4$; $m = 3, 3.5, 4$) легуваних RuO_2 (~1 мас.%) під впливом УФ/видимого випромінювання. Було показано, що фотокаталітична

активність в ряду $\text{Na}_2\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$ – $\text{Na}_3\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$ – $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{29}$ зростає зі збільшенням вмісту ніобію по відношенню до фосфору. Причому генерація H_2 для $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{29}$ в 10 разів більша за решту фотокаталізаторів цього ряду. При переході від Li до Na активність каталізатору зростає в чотири рази.

Узагальнюючи літературні дані слід відмітити:

1. За аналізом літературних даних встановлено, що метод твердофазної взаємодії залишається домінуючим щодо синтезу складнооксидних сполук на основі елементів підгруп IV/V груп періодичної системи всупереч зростаючій необхідності у монокристалах цих сполук. Підходи із застосуванням методу розчин-розплавної кристалізації практично відсутні і потребують детального дослідження.
2. В роботах присвячених складним фосфатам зі структурою спорідненою до вольфраматних бронз увага сфокусована переважно на описі особливостей будови, натомість узагальнення синтетичних аспектів та систематичний розгляд кореляцій між будовою і властивостями цих сполук відсутні.
3. Відкритим залишається питання взаємозв'язку сполук групи оксидних бронз з відповідними їм складними фосфатами. Зокрема нез'ясованою залишається каркасоутворююча роль фосфатних тетраєдрів.
4. Зважаючи на наявність цінних фізико-хімічних характеристик серед сполук зі структурою оксидних бронз (йонна провідність, фотокаталітичні властивості) та споріднених їм фосфатах (нелінійно-оптичні властивості, сегнетоєфект), окремого дослідження потребує питання встановлення взаємозв'язку між складом та будовою складних фосфатів ніобію і танталу зі структурою спорідненою до вольфраматних бронз.

Таким чином, встановлення каркасоутворюючої ролі фосфатних тетраєдрів є первинною задачею для формування підходу до синтезу

складних фосфатів на основі ніобію і танталу споріднених до групи оксидних бронз. Аналіз особливостей їх будови, дослідження властивостей та встановлення відповідності між ними є передумовою створення неорганічних матеріалів на основі складнооксидних матриць, що було покладено в основу даної роботи.

РОЗДІЛ 2

Вихідні речовини та методика експерименту

Вихідні речовини

Для дослідження взаємодії у розплавлених фосфатно–молібдатних системах використовувалися поліфосфати калію $(\text{KPO}_3)_n$ та натрію $(\text{NaPO}_3)_n$, які одержували шляхом прожарювання дигідрофосфатів KH_2PO_4 (“х.ч.”) та NaH_2PO_4 (“ч.д.а.”) при температурах 650 та 500°C, відповідно, протягом 4 годин. Дифосфат калію готували термічним зневодненням кристалогідрату K_2HPO_4 при 700°C.

MoO_3 отримували з молібдату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (“х.ч.”). До нагрітого розчину молібдату амонію добавляли кип'ячу нітратну кислоту. Після багатогодинного стояння відфільтровували зернистий осад H_2MoO_4 на воронці Бюхнера, промивали, впродовж 16–20 годин висушували при температурі вище 150°C і зневоднювали (500°C) до отримання білого порошку MoO_3 .

Молібдати та димолібдати калію і натрію одержували при поступовому нагріванні еквімолярної кількості відповідних карбонатів та оксиду молібдену (VI) з наступною витримкою одержаного розплаву протягом 2–3 годин при 900°C. Одержаний гомогенний розплав виливали на мідний лист і ретельно перетирали. Склад кінцевих продуктів контролювали методом рентгеноспектрального флуоресцентного аналізу.

Також у роботі було використано наступні оксиди та солі металів: Nb_2O_5 (“о.с.ч.”), Ta_2O_5 (“о.с.ч.”), TiO_2 (“о.с.ч.”), ZrO_2 (“х.ч.”), Li_2CO_3 (“х.ч.”), Na_2CO_3 (“ч.д.а.”), K_2CO_3 (“ч.д.а.”), KNO_3 (“х.ч.”), NaNO_3 (“х.ч.”), LiNO_3 (“х.ч.”), AgNO_3 (“х.ч.”).

Для експериментів у розчин-розплавному середовищі застосовували платиновий посуд.

Для відмивання кристалічних продуктів від залишків скла з розплаву використовували розчини H_3PO_4 (“ч.д.а.”), H_2SO_4 (“х.ч.”), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (“х.ч.”), $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (“ч.д.а.”), K_2CO_3 (“ч.д.а.”), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (“х.ч.”).

2.2 Методика експерименту

В експерименті використовувались комбіновані змішаноаніонні фосфатно-молібдатні розчин-розплави лужних металів. Високотемпературні досліді проводили у вертикальних печах електричного опору шахтного (СШОЛ-116) та горизонтального (СНОЛ-7.2/1300) типу. Регулювання температури печей здійснювалася за допомогою автоматичного терморегулятора РИФ-101, та цифрових терморегуляторів ТР-07 і TermoPro-601 з використанням термопар типу ПП-1 або ПР-1.

Синтез складних оксидів *d*-металів четвертої і п'ятої групи здійснювали твердофазним методом за наступною схемою: вихідні суміші масою 4–5 г, приготовані за розрахунками відповідних реакцій, ретельно перетирали у агатовій ступці і ступінчато прожарювали при температурах ендоефектів, поступово піднімаючи температуру і витримуючи по 5–15 годин. На всіх етапах термообробки контролювали втрату маси, порівнюючи її з теоретично розрахованою. Потім, прожарені при 800°C суміші перетирали і пресували в таблетки. Остаточне прожарювання проводили, при температурах 850 – 1250°C 4–6 доби.

При дослідженні процесів спонтанної кристалізації у системах $M^I_2\text{O} - M^V_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$ та $M^I_2\text{O} - M^{IV}\text{O}_2 - M^V_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$ ($M^I = \text{Li, Na, K}$; $M^{IV} = \text{Ti, Zr}$; $M^V = \text{Nb, Ta}$) розраховані кількості компонентів нагрівали у платинових тиглях до 1000 – 1150°C . Початкові розплави витримували при вказаній температурі протягом 6 годин з періодичним перемішуванням за допомогою платинової мішалки. Загартовані до $20(2)^\circ\text{C}$ проби скла, охолоджені з довільною швидкістю, розчинялися у надлишку дистильованої води без залишку, що вказувало на відсутність початкових реагентів у

розплаві. Гомогенні розчин-розплави ступінчасто охолоджували зі швидкістю 20–60 °/годину з 0.5 годинними експозиційними проміжками зниження температури. Наявність рівноважної кристалічної фази у розчин-розплавах під час кристалізації виявляли методом оптичної мікроскопії в загартованих краплях відібраного розплаву при певній температурі. Тверда фаза формувалась в температурному інтервалі 680–1000°C, після чого розчин-розплави витримували на протязі 1 год. в ізотермічних умовах. Основну частину рівноважної рідкої фази відділяли від твердої декантацією розплаву на мідний лист, а тигель з кристалічною фазою залишали в печі охолоджуватись до кімнатної температури. Рештки скловидного розчин-розплаву видаляли багатократним промиванням кристалічної фази гарячою дистильованою водою з додаванням розчинів мінеральних кислот або комплексоутворюючих реагентів.

Схожою була техніка експерименту у фосфато-молібдатних системах, що містять складні оксиди *d*-металів четвертої і п'ятої групи. Спочатку у молібдатному розплаві при температурі 1050°C при перемішуванні розчиняли наважки відповідних складних оксидів. Потім вносили розраховану кількість метафосфатів одновалентних металів, витримували 2–4 год. та проводили кристалізацію за приведеною вище методикою.

Для зміни катіонного складу полікристалічних порошків фосфатів на основі ніобію і танталу застосовували метод йонного обміну. Перетерту суміш складних фосфатів калію з $M^I\text{NO}_3$ ($M^I = \text{Na}, \text{Li}, \text{Ag}$) у масовому співвідношенні 1:4 поміщали в кварцовий тигель та нагрівали вище температури плавлення відповідного нітрату. Суміш витримували при температурі 240–320°C протягом 2–3 діб, охолоджували до кімнатної температури і відділяли від скловидної маси багатократним промиванням гарячою дистильованою водою.

Якісний вміст металів у синтезованих сполуках визначали методом рентгеноспектрального флуоресцентного аналізу на приладі “Elvax Light” (“Елватекс”, Київ) з Ті-вим анодом. Перетерті зразки, масою 30–50 мг,

наносили на H_3BO_3 і пресували в таблетки під тиском 10 кбар. Режим роботи рентгенівської трубки та умови реєстрації інтенсивності підбирались окремо для кожного конкретного випадку.

Дослідження отриманих сполук проводили із використанням наступних фізико-хімічних методів:

1. Кількісний елементний склад сполук встановлювали за допомогою рентгеноспектрального флуоресцентного аналізу (РСФА) на PW 1400 з Rh-вим анодом ($U_{\text{трубки}} = 80$ кВ) безеталонним методом. Похибка вимірювання складала від 0.3 до 1.2 % в залежності від елемента.
2. Фазовий склад синтезованих зразків встановлювали методом рентгенографії порошку. Дифрактограми одержані на рентгенівському автоматичному дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання ($\lambda=1.54178$ Å, графітовий вторинний монохроматор) при безперервному скануванні у режимі відбиття від плоских зразків зі швидкістю 1 або 2 °/хв. в кутовому діапазоні 2θ від 5.0 до 70.0°.
3. Кількісний фазовий аналіз проводили на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 (точкове сканування із кроком 0.03°; діапазоні кутів $2\theta = 5\text{--}90^\circ$; швидкість сканування 2 °/хв).
4. Рентгеноструктурні дослідження полікристалічних зразків рентгенограми отримано на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 (точкове сканування із кроком 0.03°; діапазоні кутів $2\theta = 5\text{--}125^\circ$; експозиція 5 с/точку).
5. Рентгеноструктурні дослідження монокристалічних зразків проводили на автоматичному дифрактометрі “XCalibur-3” з використанням $\text{MoK}\alpha$ -випромінювання ($\lambda=0.7107344$ Å, графітовий монохроматор), обладнаного двокоординатним CCD-детектором (“Sapphire-3”, роздільна здатність 2024×2024 пікс.) методом ω -сканування (діапазон збору даних $\theta = 2\text{--}45^\circ$). Збір даних, введення

поправок на поглинаючий, Лоренців та поляризаційний фактори, визначення параметрів елементарної комірки і просторової групи було здійснене за допомогою програмного комплексу CrysAlisPro [194]. Абсорбційні інтенсивності остаточно корегували багаторазовим скануванням за допомогою розрахункового алгоритму SCALE3 ABSPACK [195]. Положення атомів оксигену і калію визначали з різницевого аналізу Фур'є. Уточнення структури здійснювали з допомогою програми SHELX-97 [196].

6. ФПЧ-спектри записували при температурі 293(2) К на спектрометрі PerkinElmer Spectrum BX з твердого зразка у вигляді таблеток з KBr в діапазоні 4000–400 см^{-1} (спектральна роздільна здатність 4 см^{-1}).
7. ТГ-ДТА дослідження виконували на дериватографі NETZSCH STA 409 C/CD. Зйомку проводили в атмосфері аргону. Зразки нагрівали в платиновому або корундовому тиглі з 20 до 1590 $^{\circ}\text{C}$, потім охолоджували до 200 $^{\circ}\text{C}$ зі швидкістю 20–30 $^{\circ}/\text{хв}$.
8. Електронні спектри дифузного відбиття полікристалічних зразків отримано на UV-VIS спектрометрі Thermo Scientific Evolution 600. Дослідження виконували в діапазоні довжин хвиль 190–600 нм.
9. Оптичні властивості. Вимірювання генерації другої гармоніки монокристалічних зразків проводили з використанням комбінованої експериментальної установки (рис. 2.1).

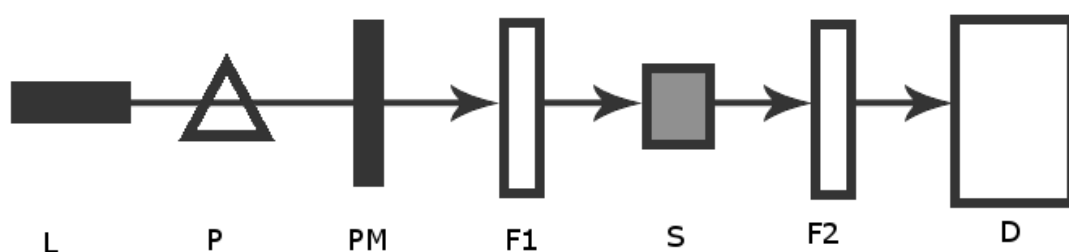


Рис. 2.1. Схема експериментальної установки. L – Nd:ІАГ лазер, P – призма, PM – ватметр, F(1,2) – фільтри, S – зразок, D – детектор.

10. Вимірювання об'ємного імпедансу Z здійснювалося за допомогою модифікованого мосту “Тесла ВМ-431Е” (рис. 2.2) з розширеним

робочим діапазоном частот (до 1 Гц). Дослідження проводили для монокристалічних та порошкових таблетованих зразків. Для вимірювань використовували зрізи кристалів кубічної форми з середніми розмірами $2 \times 2 \times 2 \text{ мм}^3$, які попередньо відпалювали при 400°C . На протилежні грані зразка наносилися графітові електроди, які забезпечували омичний контакт в робочій області електричних полів. Для приготування таблетованих зразків кристали синтезованих сполук ретельно перетирали і спресовували та спікали при 1000°C в платинових тиглях. Для утворення комірки поверхню таблетки ($\varnothing = 25 \text{ мм}$; $d = 1 \text{ мм}$) приводили у контакт з графітовою тканиною, а іншим електродом слугувало дно платинового тигля.

Вимірювання частотної залежності імпедансу ("Imp"=Z)

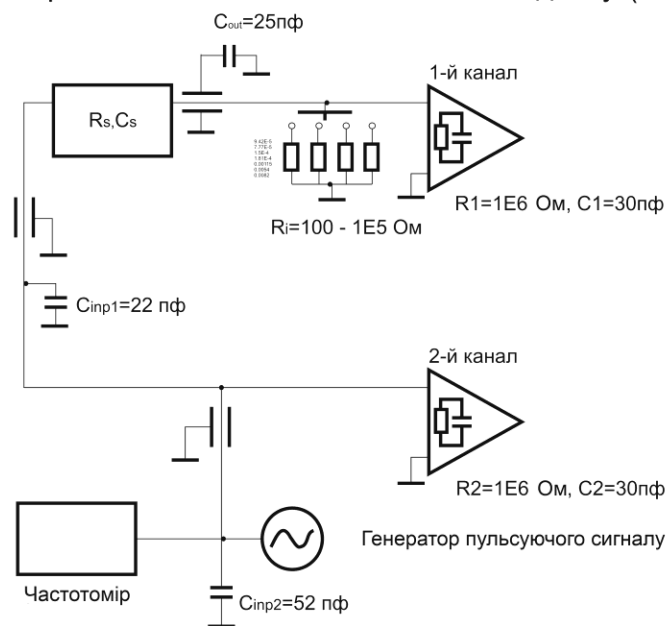


Рис. 2.2. Блок-схема модифікованого мосту "Тесла ВМ-431Е" для вимірювання комплексного імпедансу Z .

РОЗДІЛ 3

Взаємодія та фазоутворення у розчин-розплавах систем $K_2O-M^V_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^V = Nb, Ta$), $M^I_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^I = Na, K$) та $K_2O-M^{IV}O_2-M^V_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^{IV} = Ti, Zr; M^V = Nb, Ta$).

Для синтезу та вирощування кристалічних сполук, зокрема фосфатів, широкого використання набули молібдатні розплави лужних металів [12–15, 197], що пояснюється високою розчинною здатністю по відношенню до більшості тугоплавких оксидів за температури 1200–900 °С, низькою температурою застигання, 340–690 °С, утвореного скла, помірною в'язкістю розчин-розплавів та придатністю для вирощування високоякісних монокристалів. Не зважаючи на інтенсивні наукові дослідження в цій області, слід відмітити, що на сьогодні майже відсутня інформація про систематичне дослідження процесів фазоутворення у фосфатно-молібдатних розчин-розплавах систем $K_2O-M^V_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^V = Nb, Ta$), $M^I_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^I = Na, K$) та $K_2O-M^{IV}O_2-M^V_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^{IV} = Ti, Zr; M^V = Nb, Ta$). Таким чином особливий інтерес представляє можливість одержання нових складних фосфатів на основі ніобію і танталу, дослідження та оптимізація умов їх синтезу та наступне вивчення властивостей цих сполук. В даному розділі представлені результати дослідження взаємодії та закономірності кристалізації складнооксидних сполук у розчин-розплавах зазначених систем.

3.1. Складні фосфати у системі $K_2O-Nb_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$

Взаємодію в розчин-розплаві псевдо-четверної системи $K_2O-Nb_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ досліджували при співвідношенні $Nb/Mo \approx 0.40-0.64$ в діапазоні температур $1000-500$ °С. Для приготування вихідної шихти використано наступні реагенти: KPO_3 , $K_4P_2O_7$, Nb_2O_5 , K_2CO_3 , $K_2Mo_2O_7$ і MoO_3 . Початкові суміші витримували в ізотермічних умовах при температурі $900-1000$ °С впродовж 3–6 годин з періодичним перемішуванням за допомогою платинової мішалки. Загартовані з довільною швидкістю до 20 °С проби скла розчинялися у надлишку дистильованої води без залишку, що вказувало на відсутність початкових реагентів у розплаві. Гомогенні розчин-розплави ступінчасто охолоджували зі швидкістю $60-20$ °/годину з 0.5 год. експозиційними проміжками між зниженням температури. Отримані кристалічні фази відділяли від решток скловидного розчин-розплаву багатократним промиванням кристалічної фази гарячою дистильованою водою та розведеним 5% розчином ортофосфатної кислоти.

Зменшення вмісту оксиду фосфору (V) призводить до підвищення температури гомогенізації з 900 до 1000 °С, а в області мольних співвідношень $K_2O:Nb_2O_5:P_2O_5 = 1:(6-12):1$ при 1000 °С гомогенний стан не досягнуто. Очевидно, в даному діапазоні співвідношень розчинність оксиду ніобію у фосфатно-молібдатних розплавах калію за наведеної температури є нижчою і, відповідно, для досягнення гомогенності системи потрібні більш високі температури. При 500 °С і мольному співвідношенні $K_2O:Nb_2O_5:P_2O_5 = (0.84-4.50):(0.25-2.00):(2.50-5.16)$ зафіксовано склування зразків, тобто охолодження розплаву до даної температури спричинює застигання гомогенного розплаву до початку кристалоутворення.

В псевдо-четверній системі $K_2O-Nb_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ були встановлені концентраційні межі полів кристалізації сполук двох типів: полініобатів та складних фосфатів калію (рис. 3.1).

Встановлено, що в області з низьким вмістом P_2O_5 (<25%) відбувається формування ніобатів калію. З розплавів, відмічених на діаграмі

$K_2O:Nb_2O_5:P_2O_5 = (3.25-10.92):(0.67-11.00):1.00$ при температурі нижче $1000^\circ C$ кристалізуються два типи ніобатів: темно-сірі голкоподібні кристали з металічним блиском KNb_3O_8 (PDF2 №00-038-0296) та безбарвні пластинчасті кристали складного оксиду $K_{10-x}Nb_{10+x}O_{30}$ зі структурою тетрагональних вольфрамових бронз (ТВБ), що за аналізом дифрактограм отриманих зразків збігається з карткою $K_4Ca_2Nb_{10.2}O_{30}$ (PDF2 №00-052-1869). Мікрофотографії вказаних оксидів наведені на рис. 3.2а і 3.2б.

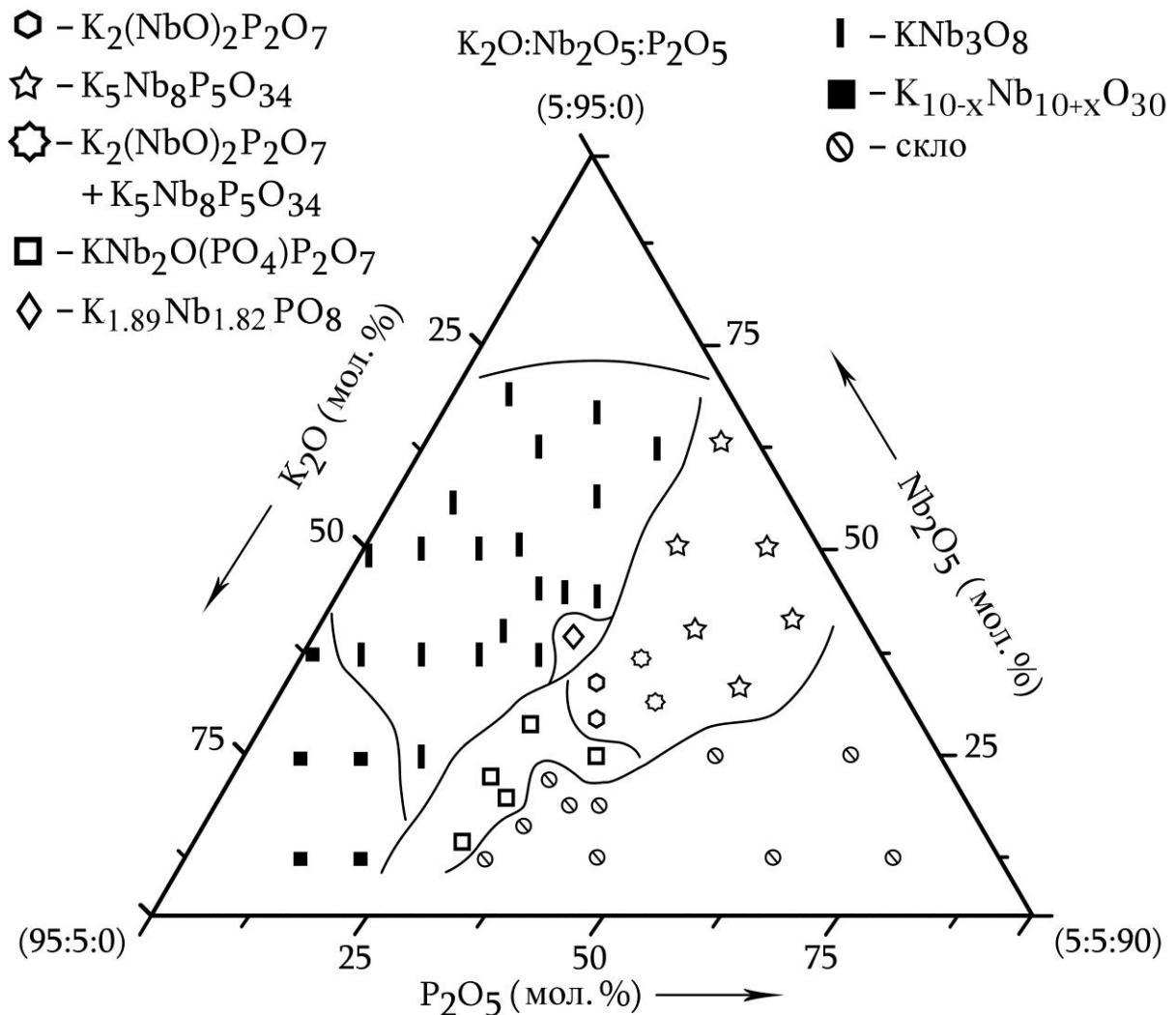


Рис. 3.1. Переріз діаграми стану псевдо-четверної системи $K_2O-Nb_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ при $550^\circ C$ ($Nb/Mo \approx 0.64$).

Підвищення концентрації оксиду фосфору (V) в початковому розплаві сприяє формуванню складних фосфатів. Слід відмітити, що верхня концентраційна межа областей кристалізації ніобій-вмісних фосфатів калію

прилягає до області ніобатів. Дані рентгенофазового аналізу свідчать про наявність в області співвідношень компонентів $K_2O:Nb_2O_5:P_2O_5 = (1.13-2.70):(0.50-4.00):1.00$ в інтервалі температур в межах від 800 до 550 °С поряд з ідентифікованим складним фосфатом $K_{5+3x}Nb_{8-x}P_5O_{34}$, ряду нових монокристалічних фаз. Параметри елементарних комірок цих сполук наведені в табл. 3.1.

Кристалічна фаза фосфатної бронзи $K_{5+3x}Nb_{8-x}P_5O_{34}$ (PDF2 №00-048-0097) формується в концентраційних межах $xK_2O-yNb_2O_5-zP_2O_5$ ($x = 3.23-21.77$ мол. %, $y = 23.79-76.93$ мол. %, $z = 19.84-54.44$ мол. %) при температурі 1073–773 °С.

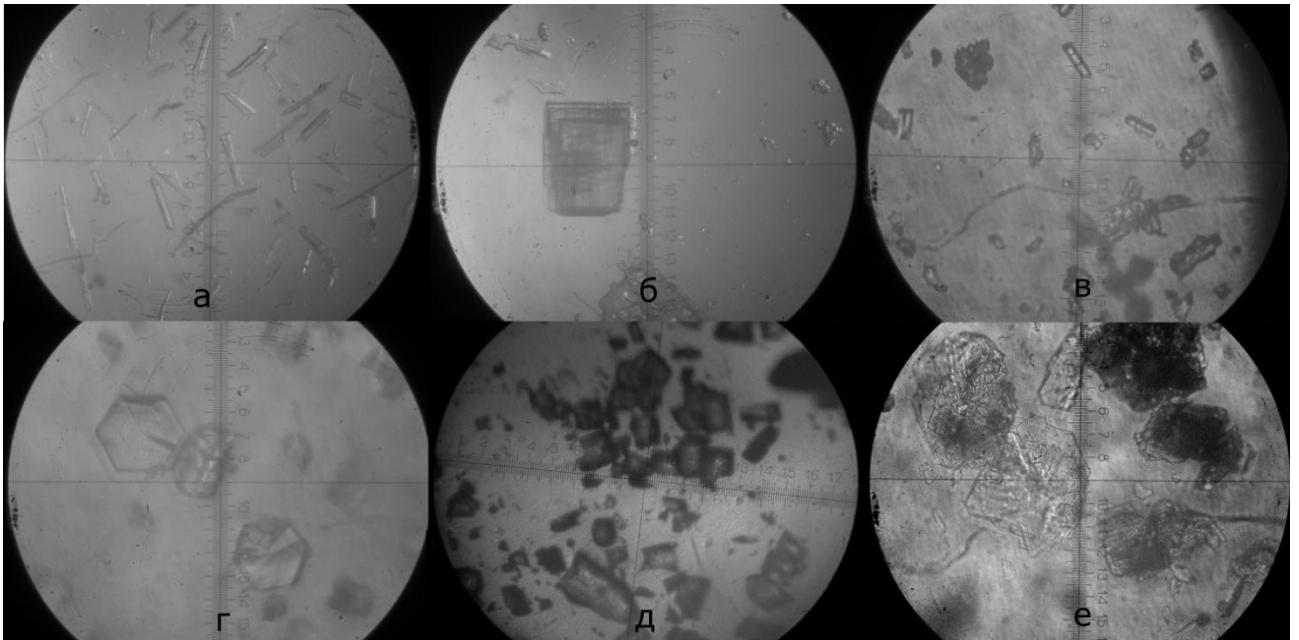


Рис. 3.2. Мікрофотографія кристалів KNb_3O_8 (а), $K_4Nb_6O_{17}$ (б), $K_{5+3x}Nb_{8-x}P_5O_{34}$ (в), $K_2(NbO)_2P_2O_7$ (г), $K_{1.90}Nb_{1.82}PO_8$ (д) та $KNb_2O(PO_4)P_2O_7$ (е).

В області співвідношень $x = 23-37.5$ мол. %, $y = 30-40$ мол. %, $z = 30-40$ мол. %, в температурному інтервалі 745–630 °С з розплаву співкристалізуються два фосфати: $K_2(NbO)_2P_2O_7$ та $K_{5+3x}Nb_{8-x}P_5O_{34}$.

Таблиця 3.1

Розраховані параметри елементарних комірок для отриманих фосфатів

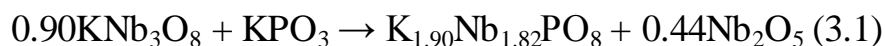
Сполука	Сингонія	Пр. гр.	Параметри елементарної комірки				
			$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$

$K_{5+3x}Nb_{8-x}P_5O_{34}$	монокл.	$P2/c$	20.710(5)	6.447(5)	13.898(1)	125.1(4)	1517.6(2)
$K_2(NbO)_2P_2O_7$	ромб.	$Pmmm$	21.195(5)	12.322(6)	7.149(5)	90.00	1867.3(4)
$K_{1.90}Nb_{1.82}PO_8$	монокл.	$P2/m$	17.134(5)	7.246(1)	16.800(6)	111.5(8)	1939.6(8)
$KNb_2O(PO_4)P_2O_7$	ромб.	$Pmmm$	18.769(4)	17.483(7)	5.044(9)	90.00	1655.5(7)

Кристали нового фосфату $K_2(NbO)_2P_2O_7$ мають форму гексагональної призми (рис. 3.2г) і належать до ромбічної сингонії (табл. 3.1). Збільшення лужності розплаву сприяє кристалізації лише $K_2(NbO)_2P_2O_7$.

При зниженні температури до 880 °С і співвідношенні вихідних компонентів $K/P = 1.56$; $Nb/P = 1.50$ кристалізуються безбарвні плоскі призми ніобій-вмісного фосфату калію (рис. 3.2д). Встановлений за допомогою методу безеталонного РСФА склад сполуки відповідає формулі $K_{1.90}Nb_{1.82}PO_8$. За даними рентгеноструктурних досліджень вказаний фосфат належить до моноклінної сингонії (табл. 3.1).

Ця ж сама фаза була отримана при взаємодії складного оксиду KNb_3O_8 з розплавом (3.1), що складався із суміші калій метафосфату і калій димолібдату ($KPO_3:K_2Mo_2O_7 = 2:5$):



В межах концентраційних співвідношень $x = 37.5-57.1$ мол. %, $y = 14.3-28.6$ мол. %, $z = 28.6-37.5$ мол. %; при температурі 745–550 °С відбувається формування пластинчастих кристалів зі слабким червоним забарвленням, складу $KNb_2O(PO_4)P_2O_7$ (рис. 2е).

Слід відмітити, що при зростанні співвідношень K/P та K/Nb ступінь конденсації аніонних фрагментів знижується, спостерігається перехід від $K_{5+3x}Nb_{8-x}P_5O_{34}$ (0.03–0.33) до $K_2(NbO)_2P_2O_7$ (0.33–0.53) і $KNb_2O(PO_4)P_2O_7$ (0.60–1.29). В свою чергу зниження кількості ніобію у складі вищенаведених фосфато-ніобатів калію ($Nb/P = 1.60, 1.00$ і 0.67 , відповідно) зумовлене зміною рівноважної концентрації Nb_2O_5 в розплаві.

В ході експерименту було встановлено, що в досліджуваних концентраційних межах ($Nb/Mo \approx 0.40-0.64$), калій димолібдат в розчин-розплаві псевдо-четверної системи $K_2O-Nb_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ відіграє роль

інертного розчинника. Однак вміст калій димолібдату в системі суттєво впливає на розмір кристалів.

Синтезовані сполуки ідентифікували за допомогою рентгенофазового аналізу та інфрачервоної спектроскопії. На рис. 3.3а і 3.3б наведені ІЧ-спектри складних оксидів. Набір характеристичних смуг поглинання першої сполуки (1001, 954, 905, 809 і 622 cm^{-1}) вказує на значне викривлення октаедрів NbO_6 зв'язаних через спільні ребра і є типовим для складного ніобату калію KNb_3O_8 [198]. У випадку $\text{K}_{10-x}\text{Nb}_{10+x}\text{O}_{30}$ окрім валентних коливань $\nu_3 \text{ Nb-O}$ в межах 711–533 cm^{-1} , характерних для вершинно-сполучених октаедрів NbO_6 , в області 903–881 cm^{-1} був виявлений набір коливних мод, викликаних коливаннями викривлених октаедричних фрагментів [199]. Наведені на рис. 3.3в–е інфрачервоні спектри складних фосфатів залежно від ступеню конденсації фосфатних аніонів можна поділити на сполуки, що містять PO_4^{3-} або $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ групи. У спектрах $\text{K}_2(\text{NbO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ та $\text{KNb}_2\text{O}(\text{PO}_4)\text{P}_2\text{O}_7$ присутні характерні для дифосфату смуги $\nu_{\text{as}}(\text{P-O-P})$ при 920–980 cm^{-1} , смуги $\nu_{\text{s}}(\text{P-O-P})$ при 758 cm^{-1} перекриваються зі смугами поглинання октаедрів NbO_6 . Характерні для аніону $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ коливання $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$ та $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$ спостерігається в області 1020–1184 та 1017–1218 cm^{-1} , відповідно. Спектри $\text{K}_{5+3x}\text{Nb}_{8-x}\text{P}_5\text{O}_{34}$ та $\text{K}_{1.90}\text{Nb}_{1.82}\text{PO}_8$ відзначаються наявністю в області 1134–1012 cm^{-1} валентних коливань $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_4)$, тоді як поглинання при 951 та 988 cm^{-1} , відповідно, слід віднести до $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_4)$. В діапазоні частот 918–782 cm^{-1} (с) проявляються смуги поглинання симетричних валентних коливань $\nu_1(A_{1g})$ октаедрів NbO_6 , а в області 733–635 cm^{-1} – асиметричного валентного коливання $\nu_2(E_g)$, причому при 635 cm^{-1} (с) коливання $\nu_2(\text{NbO}_6)$ перекриваються з деформаційними коливаннями $\delta_{\text{as}}(\text{O-P-O})$ ортофосфатної групи. Змішані коливання $\nu_4(\text{PO}_4)+\nu_3(\text{MO}_6)$ та

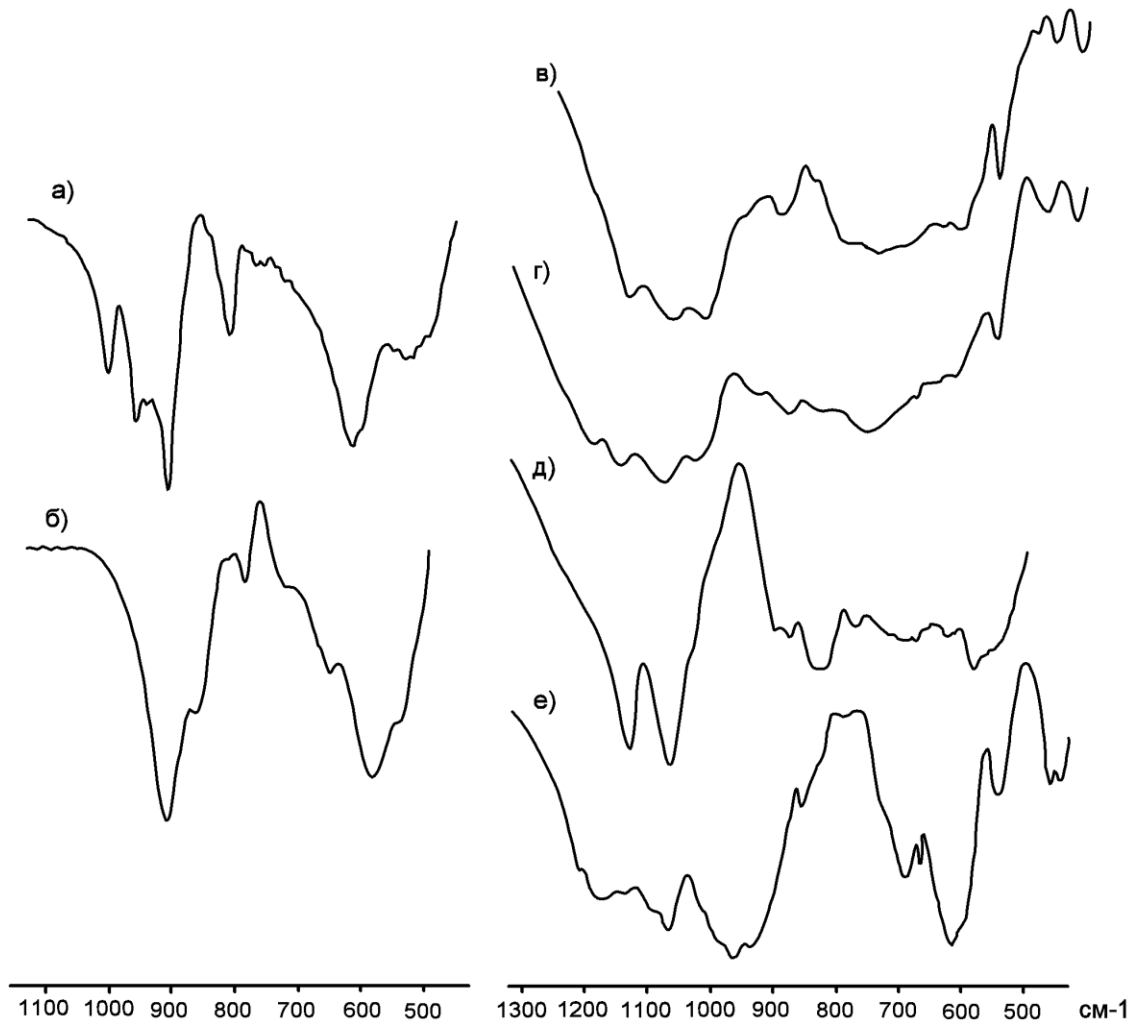


Рис. 3.3. Інфрачервоні спектри отриманих сполук: KNb_3O_8 (а), ТВБ (б), $\text{K}_{5+3x}\text{Nb}_{8-x}\text{P}_5\text{O}_{34}$ (в), $\text{K}_2(\text{NbO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (г); $\text{K}_{1.90}\text{Nb}_{1.82}\text{PO}_8$ (д); $\text{KNb}_2\text{O}(\text{PO}_4)\text{P}_2\text{O}_7$ (е).

$\nu_2(\text{PO}_4)+\nu_4(\text{MO}_6)$ охоплюють низькочастотну область спектра з максимумами при $548\text{--}455\text{ cm}^{-1}$. Розширення відповідних смуг та їх слабка роздільність може бути спричинена низькою симетрією відповідних тетраедрів фосфору та октаедрів ніобію у кристалографічних позиціях.

Остаточну ідентифікацію синтезованих сполук проведено за даними рентгеноструктурних досліджень (рис. 3.4 і табл. 3.1).

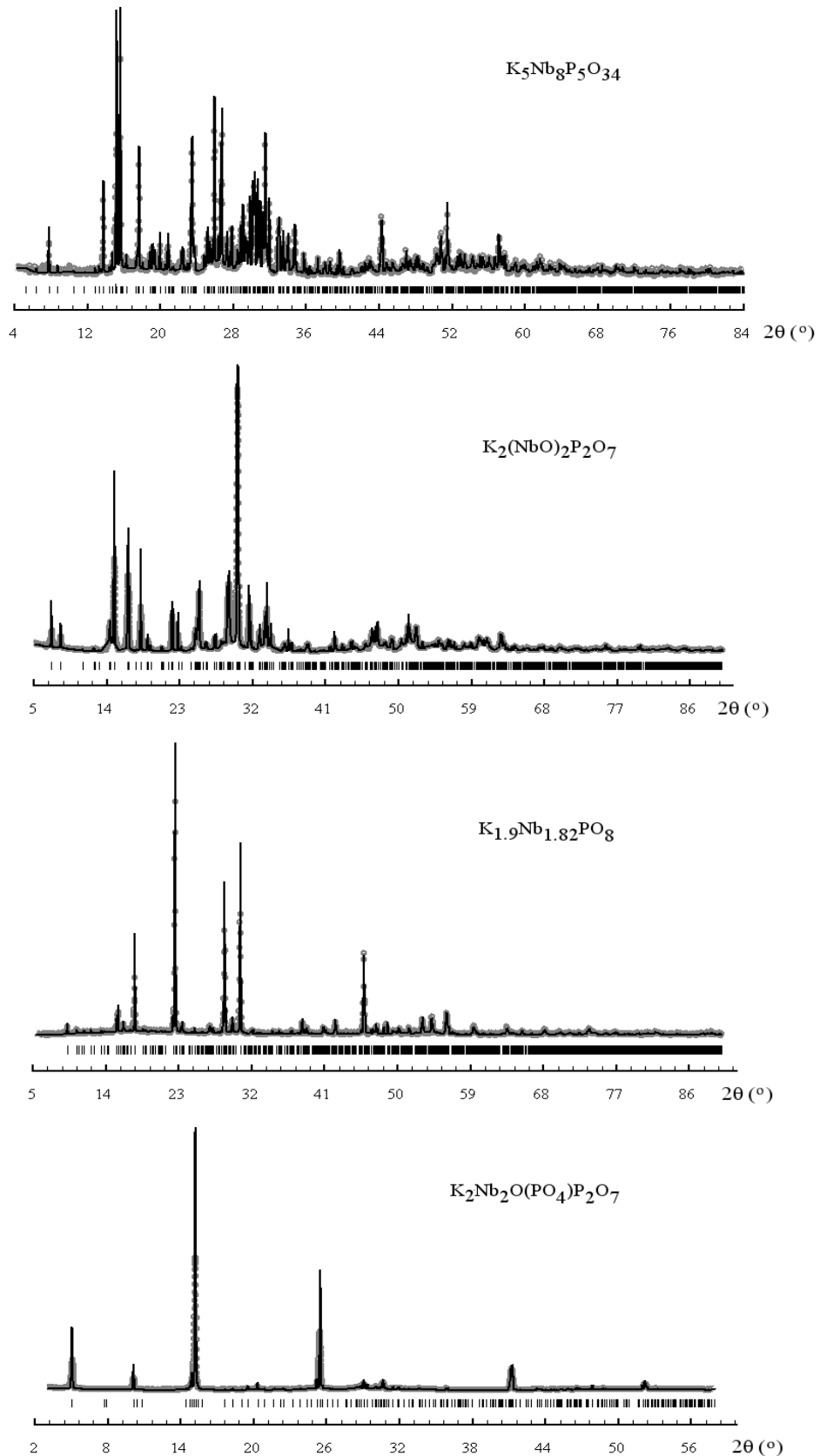


Рис. 3.4. Експериментальна (сірий точковий маркер), розрахована (верхня суцільна чорна лінія), різнична (нижня суцільна чорна лінія) дифрактограми одержаних сполук та положення рефлексів (лінійний маркер).

3.2. Кристалізація у розчин-розплавній системі



За рахунок ефекту „лантаноїдного f -стиснення”, розміри йонних радіусів Ta^{5+} і Nb^{5+} практично не відрізняються (0.64 Å) [66] і мають схильність до формування октаедричного кисневого оточення, що зумовлює існування ряду ізотипних сполук, зокрема фосфатів, наприклад, MOP_4 та $\text{KTiM}_2\text{P}_3\text{O}_{15}$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) [7, 104, 200]. Тому кристалоутворення в розчин-розплаві псевдо-четверної системи $\text{K}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ вивчали за схемою аналогічною до попереднього дослідження. Однак розчинність оксиду танталу у наведеній системі є невисокою, що може бути пов’язано із слабшою реакційною здатністю похідних танталу по відношенні до аналогічних сполук ніобію. Зважаючи на цей факт, гомогенізацію суміші вихідних компонентів (KPO_3 , $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Ta_2O_5 , K_2CO_3 , $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ і MoO_3) проводили при вищій температурі (1100 °C) і збільшеному часі витримки початкових розплавів за даної температури до 6–12 годин, а співвідношення Ta/Mo задавали на рівні 0.04–0.33. Спонтанну кристалізацію проводили до 650 °C зі швидкістю 50–25 °/годину. Після цього розчин-розплав витримували протягом 1 год. в ізотермічних умовах. Тверду кристалічну фазу відмивали від решток скловидного розчин-розплаву багатократним промиванням кристалічної фази гарячою дистильованою водою, розведеним 5 % розчином ортофосфатної кислоти та водним 5 % розчином аміаку.

З метою одержання складних фосфатів танталу вирішено було обмежитись дослідженням області збагаченої фосфатною компонентою ($\text{P}_2\text{O}_5 > 25\%$). Враховуючи помітну леткість MoO_3 вище 950 °C при дослідженні високотемпературної взаємодії між реагентами спочатку була визначена втрата маси розчин-розплавом. Встановлено, що після шестигодинного витримання в ізотермічних умовах (1100 °C) маса розплаву зменшилась на ~1 мас. %, подальше збільшення часу експозиції має лінійну залежність (12 год. ~2 мас. % і т. д.).

Аналіз продуктів кристалізації показав, що на відміну від системи, яка містить у своєму складі оксид ніобію (V), у псевдо-четверній системі $K_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ характер фазоутворення змінюється зі зміною кількості димолібдату калію. Було виявлено, що надлишок молібдатної компоненти ($Ta/Mo = 0.04-0.14$) у розчин-розплаві сприяє формуванню сполук оксидного типу. Так при $980\text{ }^\circ\text{C}$, мольному співвідношенні $K_2O:Ta_2O_5:P_2O_5 = (0.15-3.00):(0.39-3.00):(1.00-3.00)$ з розчин-розплавів досліджуваної системи виділяються голкоподібні безбарвні кристали складних оксидів танталу (рис. 3.5) ізоструктурних сполукам ТВБ групи, загальної формули $K_{10-x}Ta_{10+x}O_{30}$. Аналіз дифрактограм отриманих зразків виявив збіжність положень відбиттів зі сполуками $KBaSrTa_5O_{15}$ та $BaTa_4O_{11}$ згідно карток (PDF2 №00-040-0352)

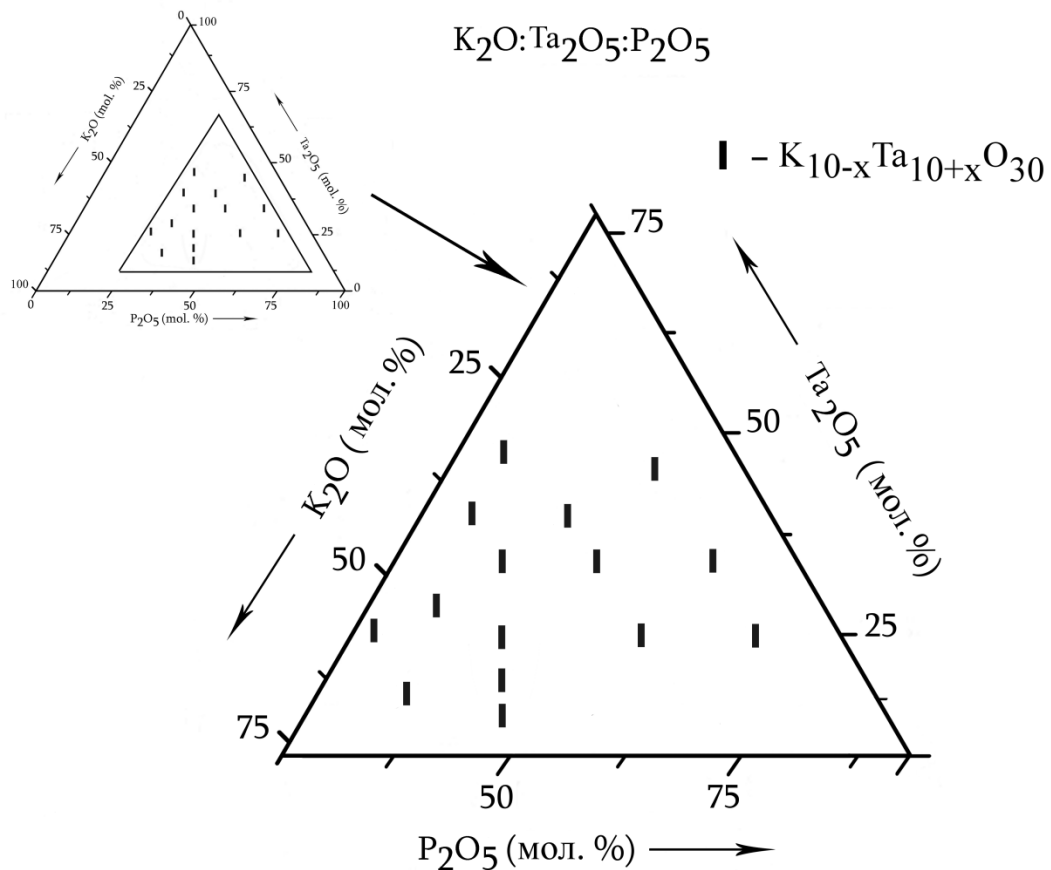


Рис. 3.5. Кристалізація складних оксидів танталу зі структурою ТВБ, загальної формули $K_{10-x}Ta_{10+x}O_{30}$, у системі $K_2O-Ta_2O_5-P_2O_5$ при співвідношенні Ta/Mo на рівні $0.04-0.14$ ($T_{кр.} = 750\text{ }^\circ\text{C}$).

та (PDF2 №00-049-0905), відповідно. Типовий ІЧ-спектр складного оксиду наведено на рис. 3.6а.

Подальше зниження частки $K_2Mo_2O_7$ у складі розчин-розплаву ($Ta/Mo = 0.20$) призводить до співкристалізації суміші оксидної і фосфатної фаз. Так при мольному співвідношенні $K_2O:Ta_2O_5:P_2O_5 = 3:1:3$ в продуктах кристалізації окрім складного оксиду зі структурою ТВБ присутній складний фосфат танталу (рис. 3.6б).

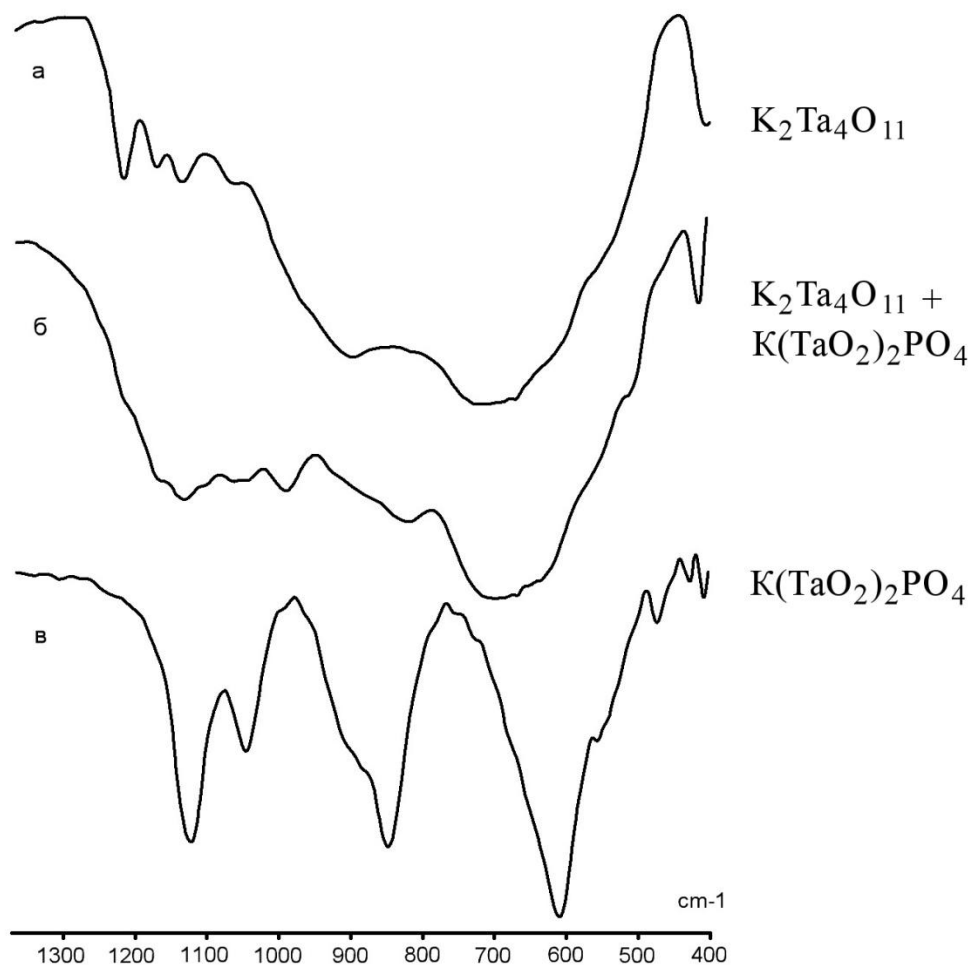


Рис. 3.6. ІЧ-спектри кристалічних фаз при різному співвідношенні Ta/Mo : 0.14 (а), 0.20 (б) і 0.33 (в).

При співвідношенні Ta/Mo на рівні 0.22–0.33 у системі $K_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ встановлено концентраційні межі полів кристалізації сполук двох груп: складних оксидів і фосфатів танталу. Збільшення вмісту оксиду танталу (V) по відношенню до димолібдату калію в системі з 0.04 до 0.33

викликає зсув полів кристалізації оксидів танталу ВБ-типу в область збіднену на фосфор ($P_2O_5 \leq 25$ мол. %) (рис. 3.7).

Після дванадцятигодинної витримки вихідних сумішей в ізотермічних умовах ($1100\text{ }^\circ\text{C}$) в області співвідношень $xK_2O-yTa_2O_5-zP_2O_5$ ($x = 7-23$ мол. %; $y = 10-50$ мол. %; $z = 40-75$ мол. %) при охолодженні до $980\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається поступове помутніння розплаву. На дні тигля з'являються кристалічні зародки складних фосфатів танталу зі структурою характерною для сполук сімейства вольфрамових бронз (ВБ) (рис. 3.7). Сумарний вихід продуктів кристалізації становить $61-77$ мас. % (у перерахунку на масу танталу).

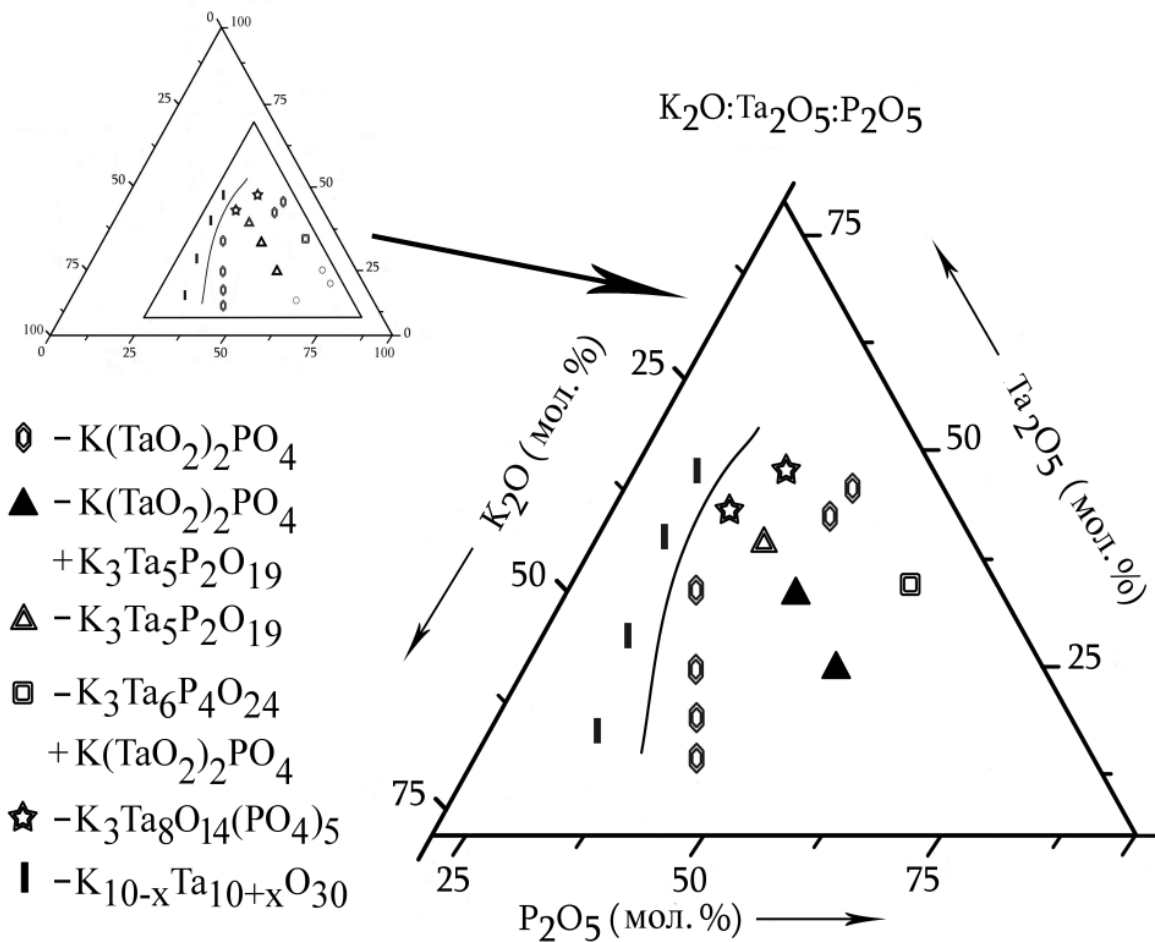


Рис. 3.7. Продукти розчин-розплавної кристалізації у системі $K_2O-Ta_2O_5-P_2O_5$ при співвідношенні Та/Мо на рівні 0.25 ($T_{кр.} = 750\text{ }^\circ\text{C}$).

В інтервалі співвідношень $x\text{K}_2\text{O}-y\text{Ta}_2\text{O}_5-z\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 31.5-42.9$ мол. %; $y = 14.3-33.3$ мол. %; $z = 33.3-42.9$ мол. %) і температурі $950-800$ °С зафіксовано формування монокристалів фосфату танталу зі складом, що відповідає формулі $\text{K}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$. Елементний склад визначали методом безеталонного РСФА. За результатами індексування дана сполука кристалізується в тригональній сингонії (пр. гр. $R32$). Розраховані параметри елементарної комірки є наступними: $a = 13.35660(10)$ Å; $c = 10.31740(10)$ Å; $V = 1594.02(2)$ Å³; $Z = 9$ (рис. 3.8).

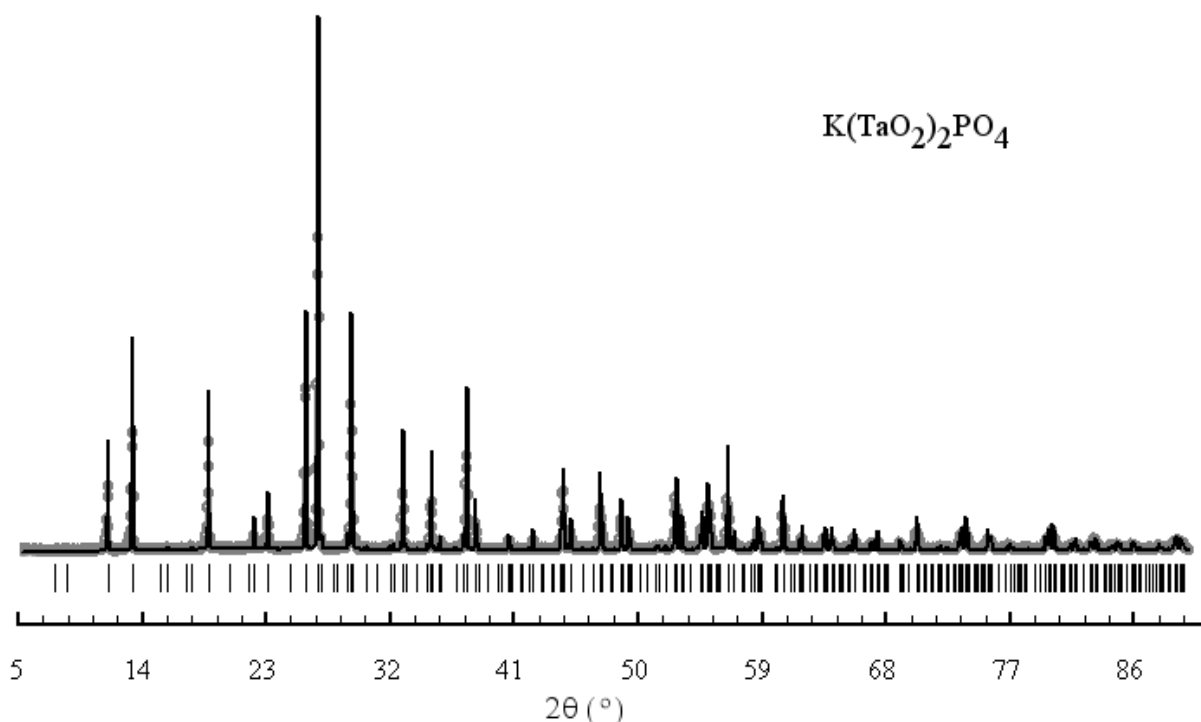


Рис. 3.8. Експериментальна (точковий маркер), розрахована (суцільна лінія) та різнична (суцільна лінія) рентгенограми порошку $\text{K}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$.

Безбарвні кристали складного фосфату танталу $\text{K}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ вирощені із розчин-розплавів молібдату калію мають комбінаційну форму кристалів, що складається з двох простих кристалографічних форм – гексагональної призми і ромбоєдра. Невеликі за розміром кристали (0.05–0.15 мм) обмежені 12 гранями: шість $\{101\}$, три $\{110\}$ і три $\{-1-10\}$ (рис. 3.9а). Слід відзначити, що при керованому синтезі розчин-розплавною кристалізацією були отримані відносно великі (0.6–0.7 мм) монокристали цього фосфату, які

відзначаються ускладненням габітусу, з'являються нові грані: шість $\{021\}$ та шість $\{012\}$ (рис. 3.9б).

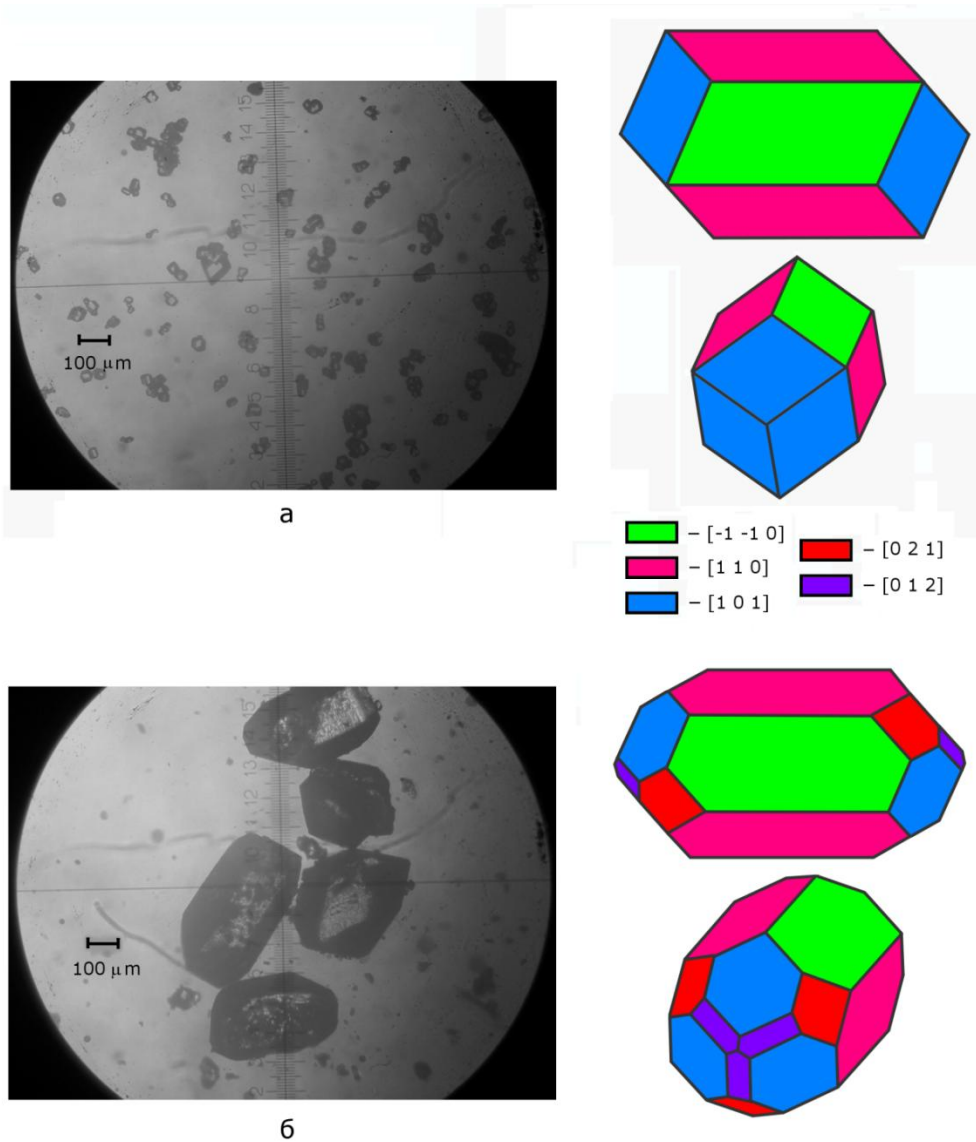


Рис. 3.9. Зміна морфології монокристалів $K(TaO_2)_2PO_4$ залежно від розмірів: 0.05–0.15 мм (а), 0.60–0.70 мм (б).

ГЧ-спектр $K(TaO_2)_2PO_4$ (пр. гр. $R32$, $Z = 9$) наведений на рис. 3.6в. Загальне незвідне уявлення, за виключенням акустичних коливань ($k = 0$), має наступний вигляд:

$$\Gamma_{81} = 18A_1(KP) + 22A_2(ГЧ) + 41E(ГЧ, KP)$$

Тетраедр PO_4 з симетрією T_d має чотири коливальні моди: $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(E)$, $\nu_3(F_2)$ і $\nu_4(F_2)$. В даному фосфаті моди $\nu_3(F_2)$ та $\nu_4(F_2)$ розщеплюються за

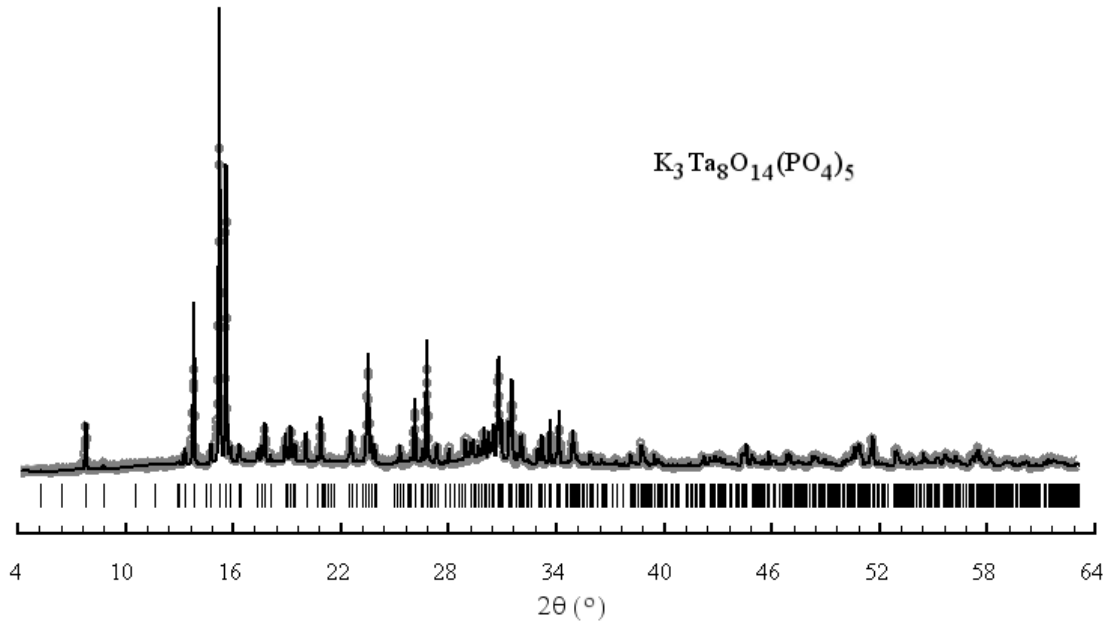
схемою: $F_2 \rightarrow A_2 + E$. Три смуги поглинання 1121, 1045 і 991 cm^{-1} належать коливальній моді $\nu_3(\text{PO}_4)$. Слабке симетричне валентне коливання $\nu_1(\text{PO}_4)$ спостерігається при 962 cm^{-1} . Коливальна мода $\nu_4(\text{PO}_4)$ утворює декілька смуг поглинань при 557, 541 і 528 cm^{-1} . Поглинання середньої інтенсивності $\nu_2(\text{PO}_4)$ проявляється в інтервалі 429–408 cm^{-1} . Смуги поглинання симетричного валентного коливання октаедрів $\nu_1(\text{TaO}_6)$ лежать в межах частотного діапазону 906–848 cm^{-1} , тоді як асиметричне $\nu_2(\text{TaO}_6)$ – 906–848 cm^{-1} . Поглинання в області 755–702 cm^{-1} може бути віднесено до моди $\nu_3(\text{TaO}_6)$, а при 473 cm^{-1} – до $\nu_4(\text{TaO}_6)$. Присутність Раман активних мод в ІЧ-спектрах пояснюється викривленням октаедрів TaO_6 і зниженням їх симетрії.

При переході до розчин-розплавів збагачених оксидом фосфору ($x = 7.1\text{--}31.5$ мол. %; $y = 25.0\text{--}46.4$ мол. %; $z = 44.9\text{--}65.0$ мол. %) в тому ж самому температурному діапазоні формування кристалів $\text{K}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ супроводжується появою нових фосфатних фаз $\text{K}_3\text{Ta}_5\text{P}_2\text{O}_{19}$ та $\text{K}_3\text{Ta}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$. Аналіз положення та інтенсивності рефлексів одержаних рентгенофазовим дослідженням порошку узгоджуються з даними наведеними в літературі для відповідних фосфато-ніобатних бронз, а саме: $\text{Rb}_3\text{Nb}_5\text{P}_2\text{O}_{19}$ (PDF2 №00–082–2075) та $\text{K}_3\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$ (PDF2 №00–047–0129), відповідно.

Було виявлено, що збільшення частки Ta_2O_5 з 32.9 до 40.0 мол. % сприяє кристалізації індивідуальної фази $\text{K}_3\text{Ta}_5\text{P}_2\text{O}_{19}$ без домішок $\text{K}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$. Подібно до ніобійвмісних похідних описаних в літературному огляді, складний фосфат $\text{K}_3\text{Ta}_5\text{P}_2\text{O}_{19}$ можна формально представити, як продукт взаємодії складного фосфату танталу і метатанталату калію, $(\text{KTa}_2\text{PO}_8)_2 \cdot \text{KTaO}_3$. Характеристичні смуги поглинання в ІЧ-спектрі $\text{K}_3\text{Ta}_5\text{P}_2\text{O}_{19}$ збігаються зі смугами в спектрі $\text{K}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$.

Фазоутворення призматичних безбарвних кристалів складного фосфату $\text{K}_3\text{Ta}_8\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$ ізоструктурного змішаним вольфрамовим бронзам (ЗВБ) спостерігається при 950 °С і співвідношенні компонентів $\text{K}_2\text{O}:\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{P}_2\text{O}_5 = (0.25\text{--}0.48):1.00:(0.63\text{--}0.75)$. За результатами рентгенофазового аналізу дифракційний профіль даної сполуки співпадає з картками $\text{K}_2\text{TiNb}_2\text{P}_2\text{O}_{13}$

(PDF2 №00–052–0630) та $K_4Nb_8P_5O_{34}$ (PDF2 №00–080–1554). Вказаний фосфат кристалізується в моноклінній сингонії (пр. гр. $P2/c$) з розрахованими параметрами елементарної комірки: $a = 13.8436(5) \text{ \AA}$; $b = 6.4099(2) \text{ \AA}$; $c = 16.9552(6) \text{ \AA}$; $\beta = 96.965(3)^\circ$; $V = 1493.44(9) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$ (рис.



3.10).

Рис. 3.10. Експериментальна (точковий маркер), розрахована (суцільна лінія) та різнична (суцільна лінія) рентгенограми порошку $K_3Ta_8P_5O_{34}$.

Для складного фосфату $K_3Ta_8O_{14}(PO_4)_5$ (пр. гр. $P_{2/c}$, $Z = 9$) за виключенням акустичних коливань ($k = 0$) загальне незвідне уявлення виглядає як:

$$\Gamma_{324} = 80A_g + 80B_g + 82A_u + 82B_u$$

В ІЧ-спектрах активними будуть 164 можливих коливань ($82A_u + 82B_u$). Слід зазначити, що коливання A_g та B_g мають оператор інверсії і проявляються лише в спектрах КР. Експериментальний спектр наведений на рис. 3.11. Характеристичні смуги поглинання в області $1157\text{--}1025 \text{ см}^{-1}$ (с, дс) відповідають коливанням $\nu_{as}(PO_4)$, а поглинання при 932 см^{-1} (с) – $\nu_s(PO_4)$. В діапазоні частот $892\text{--}783 \text{ см}^{-1}$ (с) проявляються смуги поглинання валентних коливань $\nu_1(TaO_6)$, а в області $708\text{--}602 \text{ см}^{-1}$ (с) – валентного коливання $\nu_3(TaO_6)$. Коливання $\delta_{as}(O\text{--}P\text{--}O)$ ортофосфатної групи та $\nu_3(TaO_6)$ за частотою співпадають. Змішані коливання $\nu_4(PO_4)+\nu_2(TaO_6)$ та $\nu_2(PO_4)+\nu_4(TaO_6)$

охоплюють низькочастотну область спектра з максимумами при 549 (сп), 532 (сл), 450 (сл), та 423 cm^{-1} (сп), відповідно.

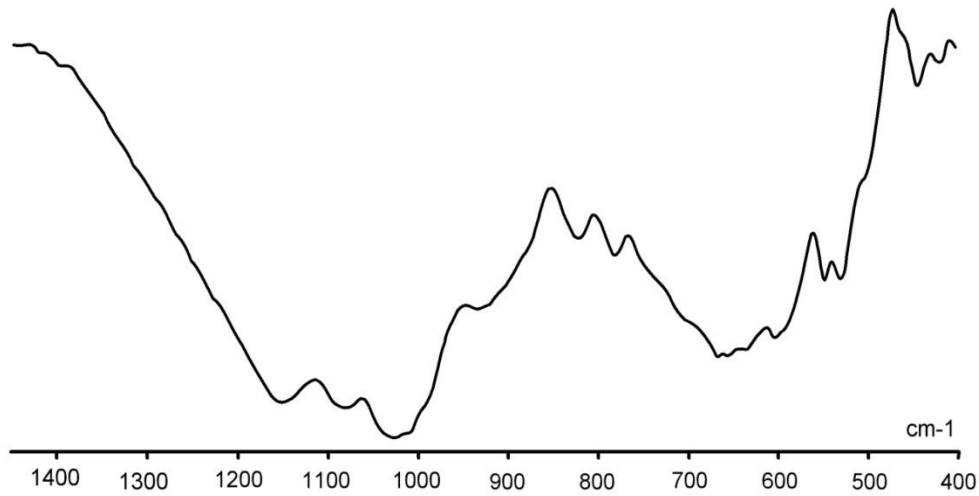
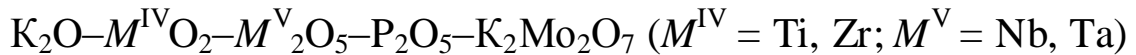


Рис. 3.11. ІЧ-спектр $\text{K}_3\text{Ta}_8\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$.

В ході проведених експериментальних досліджень було встановлено, що крім концентрації розчинника характер фазоутворення у псевдо-четвертній системі $\text{K}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ також залежить від часу гомогенізації в ізотермічних умовах (1100°C), що пояснюється низькою швидкістю взаємодії та розчинення оксиду танталу у фосфатно-молібдатних розплавах. Однак варто відзначити, що уповільнена взаємодія Ta_2O_5 з розплавом дає змогу безпосередньо спостерігати за динамікою термохімічних перетворень. Спочатку нерозчинний донний залишок складається виключно з тугоплавкого оксиду танталу (V) ($t_{\text{пл.}} \sim 1600^\circ\text{C}$). Після > 6 годин експозиційної витримки в ізотермічних умовах при освітленні на поверхні осаду візуально спостерігається дрібнокристалічний порошок. Кристалізація до 700°C відібраного за цих умов гомогенного розплаву не приводить до утворення кристалічних фаз, так як розплав збіднений танталом. Методами рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії було встановлено, що в продуктах реакції (експозиція 6 годин) переважають складні оксиди загального складу $\text{K}_{10-x}\text{Ta}_{10+x}\text{O}_{30}$ зі структурою ТВБ. Збільшення експозиційного часу до дванадцяти годин призводить до кристалізації

фосфатів танталу. В наступному розділі будуть детально розглянуті питання взаємодії складних оксидів з фосфатно-молібдатними розчин-розплавами.

3.3. Кристалоутворення складних фосфатів у системах



Пошук нових матеріалів на основі складних фосфатів вимагає розробки ефективних підходів щодо синтезу монокристалів цих сполук. Зокрема, такі рішення є актуальними для синтезу фосфатів на основі перехідних металів, що належать до побічних підгруп IV і V груп періодичної системи. Поєднання октаедричних елементів з ортофосфатними тетраедрами забезпечує варіативність типів побудови аніонного остова, що відбивається на характері розташування катіонної частини каркасу і зумовлює ряд цінних властивостей [98], таких як йонна провідність або гетерогенний катализ.

З аналізу літературних даних [14, 114, 115] відомо, що при взаємодії у фосфатних розчин-розплавах системи $K_2O-TiO_2-Nb_2O_5-P_2O_5$ при вмісті Nb ~ 64.5 мол. % Nb/(Nb+Ti) існує ряд твердих розчинів моноклінної сингонії (пр. гр. $P2/n$) з хімічним складом близьким до формули $K_2TiNb_2P_2O_{13}$ і структурою характерною для фосфатних бронз. Тому для перевірки можливості формування сполук бронзового типу в системах $K_2O-M^{IV}O_2-M^V_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^{IV} = Ti, Zr; M^V = Nb, Ta$) співвідношення вихідних компонентів підбирали таким чином, щоб мольна частка ніобію складала 50–70 мол. % від Nb/(Nb+Ti).

В системі $K_2O-TiO_2-Nb_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ були отримані монокристали складу $K_{5.67}Ti_{2.73}Nb_{5.27}O_{14}(PO_4)_5$. Перетерту суміш KPO_3, Nb_2O_5, TiO_2 та $K_2Mo_2O_7$ у мольних співвідношеннях 2.0:(0.8–1.0):(1.0–1.2):(1.5–3.2) розплавляли при 1000 °C в муфельній печі. Початкові розплави витримували при вказаній температурі з періодичним перемішуванням протягом 6 годин. Потім гомогенні розчин-розплави ступінчасто охолоджували зі швидкістю 20 °/годину з 0.5год. експозиційними проміжками зниження температури.

Тверда фаза формувалась в температурному інтервалі 1120–800 °С, після чого розчин-розплави витримували протягом 1 год. в ізотермічних умовах.

Аналіз дифрактограми $K_{5.67}Ti_{2.73}Nb_{5.27}P_5O_{34}$ (рис. 3.12) виявив збіжність положень відбиттів з картками $K_2TiNb_2P_2O_{13}$ (PDF2 №00–052–0630) та $K_5Nb_{7.2}Al_{0.8}P_5O_{34}$ (PDF2 №01–081–0234), проте співставлення результатів розрахунків безструктурним методом Ле-Бейля з даними рентгеноструктурного аналізу монокристалів цього фосфату вказує на однофазність зразка. Така неоднозначність первинної інтерпретації фазового складу обумовлена розбіжністю результатів поданої авторами в роботі [14], оскільки вказана точність визначення складу не перевищувала 1%, за аналізом систематичних погасань була присвоєна просторова група $C2/m$, що не відповідає дійсності.

Розраховані параметри елементарної комірки представлено у табл. 3.2, а віднесення частот поглинань в ІЧ-спектрі наведено у табл. 3.3.

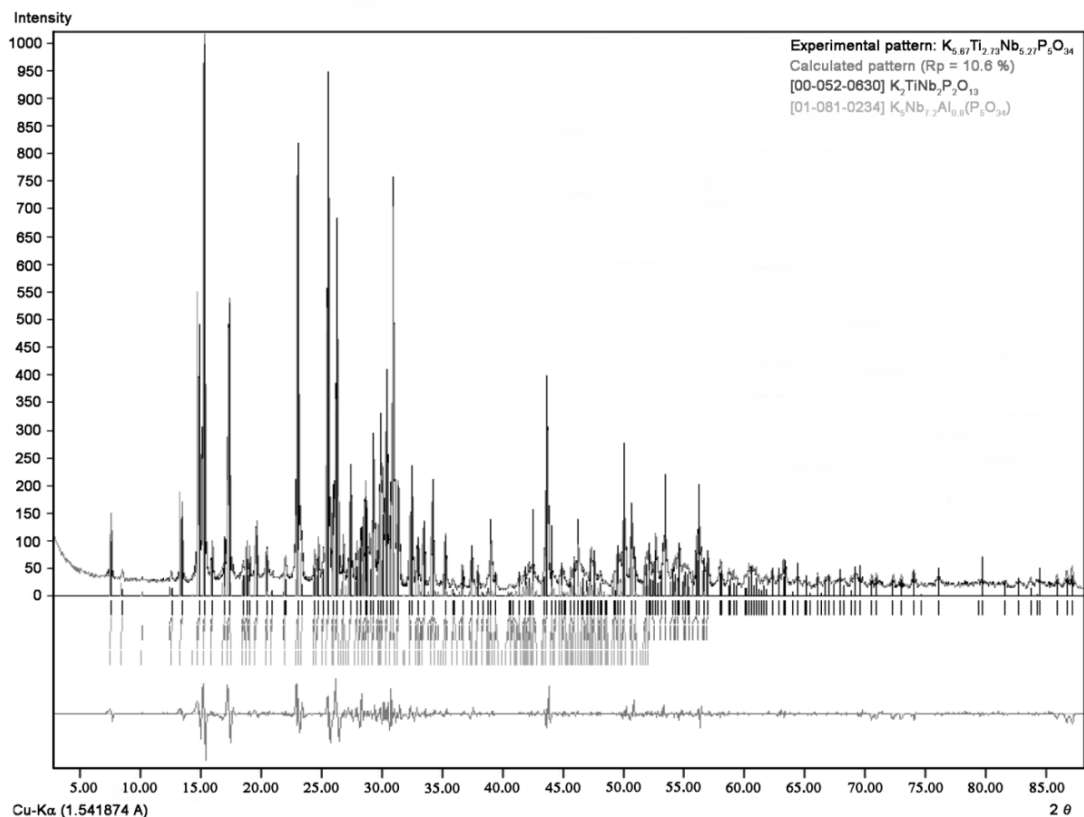
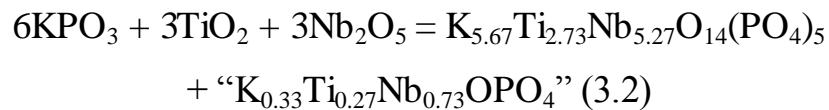


Рис. 3.12. Дифрактограма твердого розчину $K_{5.67\pm 0.11}Ti_{2.73\pm 0.09}Nb_{5.27\pm 0.06}P_5O_{34}$.

Було встановлено, що взаємодія у розчин-розплавній системі $K_2O-TiO_2-Nb_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ у вибраних розрізах не призводить до утворення кристалічних фаз типу “ $KTiNb_2P_2O_{13}$ ”, що, ймовірно, пов’язано з механізмом взаємодії фосфатної та оксидних компонентів розчин-розплаву. Так, при співвідношеннях $TiO_2/Nb_2O_5/K_2Mo_2O_7 = 1:1:3$ фазою первинної кристалізації у вказаному вище температурному інтервалі є $K_{5.67\pm 0.11}Ti_{2.73\pm 0.09}Nb_{5.27\pm 0.06}P_5O_{34}$, де співвідношення К/Р складає близько 1.15 проти 0.50 для “ідеального” складу “ $KTiNb_2P_2O_{13}$ ”. Логічно припустити, що характер поведінки в досліджуваній системі визначається співвідношенням $Nb_2O_5/K_2Mo_2O_7$, яке відображається на ступені конденсації октаедричних фрагментів $\{(Ti/Nb)O_6\}_4$ у отриманому складному фосфаті і дорівнює вихідному співвідношенню оксидів у початковому розчин-розплаві. Таким чином, результуючу схему взаємодії можна представити як:



Однак, зростання концентрації калійних вакансій при ізоморфному заміщенні титану на ніобій у $KTiOPO_4$ призводить до зростання кількості незалежних позицій калію та, зрештою, дестабілізації структури в цілому [201]. Тому наведений у (3.2) склад слід розглядати як гіпотетичний, що підтверджується відсутністю кристалічних фаз зі структурою $KTiOPO_4$ у всіх експериментальних точках псевдо-четверної діаграми $K_2O-TiO_2-Nb_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$.

В системах $K_2O-TiO_2-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ та $K_2O-ZrO_2-M^V_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^V = Nb, Ta$) за аналогічною методикою були синтезовані тверді розчини: суміш KPO_3 , TiO_2 (або ZrO_2), Nb_2O_5 (або Ta_2O_5) та $K_2Mo_2O_7$ ретельно перетирали (відповідне мольне співвідношення реагентів у вихідній шихті складає (2–4):1:1:4). Шихту поміщали у платиновий тигель та нагрівали до 1100 °С. Після 12 годин експозиції при даній температурі отриманий розплав кристалізували зі швидкістю 5 °/год до 650 °С. Кристали відповідних складних фосфатів формувалися в температурному інтервалі

900–750 °С. Розплав зливали з одержаних кристалів та відділяли останні від залишків скла багатократним промиванням кристалічної фази гарячою дистильованою водою, розведеним 5 % розчином ортофосфатної кислоти та водним 5 % розчином аміаку.

Таблиця 3.2

Розраховані параметри елементарних комірок для складних фосфатів загальної формули $K_{3+x}M^{IV}_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$ ($M^{IV} = Ti, Zr; M^V = Nb, Ta; 2.00 \leq x \leq 2.73$, пр. гр. $P2/n$)

Сполука	Параметри елементарної комірки				
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$
$K_{5.67}Ti_{2.73}Nb_{5.27}O_{14}(PO_4)_5$	13.7979(5)	6.4133(2)	16.8994(4)	96.667(3)	1485.32(8)
$K_{5.24}Ti_{2.23}Ta_{5.77}O_{14}(PO_4)_5$	13.7808(2)	6.4206(1)	16.8996(2)	97.012(1)	1484.11(4)
$K_5Zr_2Nb_6O_{14}(PO_4)_5$	14.026(3)	6.521(5)	17.096(1)	96.42(1)	1554.0(4)
$K_5Zr_2Ta_6O_{14}(PO_4)_5$	13.749(5)	6.514(6)	17.797(7)	98.64(4)	1576.0(9)

Для всіх вказаних систем спостерігається утворення ряду вже відомих $K_5Zr_2Nb_6P_5O_{34}$ (PDF2 №00–043–0501) та нових твердих розчинів загального складу $K_{3+x}M^{IV}_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$ ($M^{IV} = Ti, Zr; M^V = Nb, Ta; 2.00 \leq x \leq 2.73$) ізоструктурних до α -модифікації фосфато-ніобату $K_{5-x}Nb_8P_5O_{34}$ [107] Структуроутворення за даним типом фосфато-ніобатних бронз, очевидно, викликане присутністю надлишку оксидів п'ятивалентних металів ($M^{IV}O_2/M^V_2O_5 < 1$) у початковому розчин-розплаві.

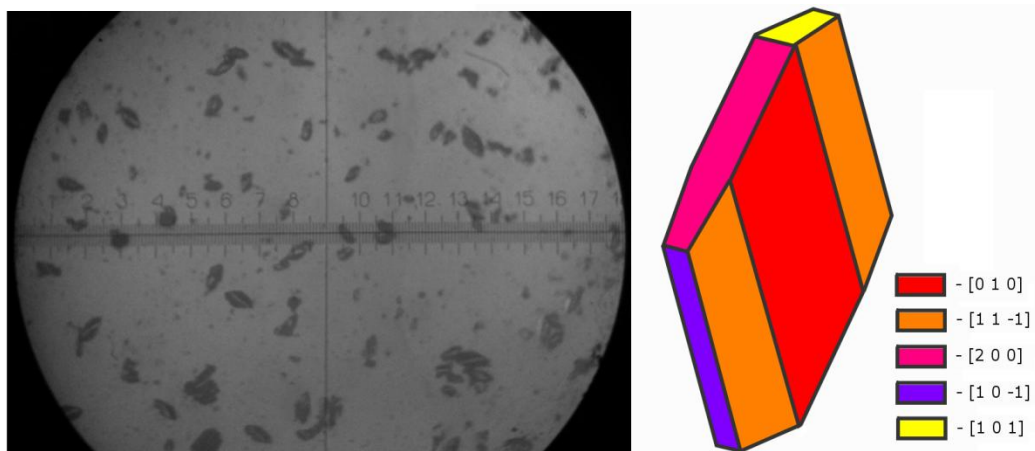


Рис. 3.13. Кристалічний габітус складних фосфатів $K_{3+x}M^{IV}_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$ ($M^{IV} = Ti, Zr; M^V = Nb, Ta; 2.00 \leq x \leq 2.73$).

Складні фосфати $K_{5.67}Ti_{2.73}Nb_{5.27}O_{14}(PO_4)_5$ та $K_{5.24}Ti_{2.23}Ta_{5.77}O_{14}(PO_4)_5$ формуються у вигляді монокристалів з червонуватим відтінком (лінійні розміри 0.1–0.5 мм), тоді як цирконійвмісні похідні – безбарвні. Габітус фосфатів $K_{3+x}M^{IV}_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$ ($M^{IV} = Ti, Zr$; $M^V = Nb, Ta$; $2.00 \leq x \leq 2.73$) сформований з ромбічної призми і пінакоїду (рис. 3.13 і табл. 3.3).

Таблиця 3.3

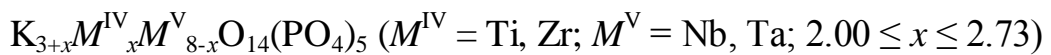
Набір граней складних фосфатів $K_{3+x}M^{IV}_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$ ($M^{IV} = Ti, Zr$;
 $M^V = Nb, Ta$; $2.00 \leq x \leq 2.73$)

Форма	Грань
[010]	{0, 1, 0}, {0, -1, 0},
[11-1]	{1, -1, -1}, {-1, -1, 1}, {-1, 1, 1}, {1, 1, -1}
[200]	{2, 0, 0}, {-2, 0, 0}
[10-1]	{-1, 0, 1}, {1, 0, -1}
[101]	{-1, 0, -1}, {1, 0, 1}

Розраховані параметри елементарних комірок синтезованих сполук представлено у табл. 3.2, а віднесення частот поглинань в їх ІЧ-спектрах наведено в табл. 3.4.

Таблиця 3.4

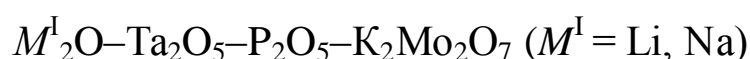
Віднесення смуг поглинання в ІЧ-спектрі складних фосфатів зі структурою



Форма коливання	$M^{IV} = Ti, M^V = Nb$; $x = 2.73$	$M^{IV} = Ti, M^V = Ta$; $x = 2.23$	$M^{IV} = Zr, M^V = Nb$; $x = 2.00$	$M^{IV} = Zr, M^V = Ta$; $x = 2.00$
	Позиція максимуму поглинання, cm^{-1}			
$\nu_3(PO_4)$	1139	1154	1133	1143
	1075	1071	1062	1067
	1031	1035	1017	1017
$\nu_1(PO_4)$	925	925	921	935
$\nu_1(MO_6)$	875	823	794	880
	782	780		830
$\nu_3(MO_6)$	733	668	668	673
	702			673
$\nu_3(MO_6)$ та $\nu_4(PO_4)$	687	641	638	638
	635			612
$\nu_4(PO_4)$ та $\nu_2(MO_6)$	548	549	542	547
$\nu_2(PO_4)$ та $\nu_4(MO_6)$	478	420	420	420
	455			
	416			

Для складних фосфатів зі структурою $K_{3+x}M^{IV}_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$ ($M^{IV} = Ti, Zr$; $M^V = Nb, Ta$; $2.00 \leq x \leq 2.73$) основні частоти коливальних мод практично співпадають з відповідними смугами для $K_3Ta_8O_{14}(PO_4)_5$. Внаслідок пониження симетрії октаедрів MO_6 ($M = Ti, Zr, Nb, Ta$) в спектрах наявні смуги $\nu_1 - 880-780 \text{ см}^{-1}$ та $\nu_3 - 733-668 \text{ см}^{-1}$, що свідчить про кутове порушення “ідеальності” октаедричного кисневого оточення.

3.4. Кристалоутворення складних фосфатів у системах



Дослідження процесів кристалоутворення у розчин-розплавах систем $M^I_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^I = Li, Na$) проводили при мольному співвідношенні вихідних компонентів у межах значень: $M^I/P = 1.00$, $Ta/P = 0.33-1.40$ і $Ta/Mo = 0.14-0.20$. Для приготування вихідної шихти були використані наступні реагенти: M^IPO_3 , Ta_2O_5 та $K_2Mo_2O_7$. Початкові розплави витримували при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 6–10 годин. На цьому етапі спостерігалось повне розчинення твердої оксидної фази. В обох системах розплав був прозорий зі слабким золотистим відливом. Охолодження розчин-розплавів проводили зі швидкістю $50 \text{ }^\circ\text{/годину}$ до $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Після закінчення кристалізації розчин-розплави витримували протягом 1 год. в ізотермічних умовах. Отримані кристалічні фази добре відділялись від залишків скла багатократним промиванням гарячою дистильованою водою.

При кристалізації в розчин-розплавах зазначених систем у діапазоні співвідношень вихідних компонентів $M^I/P = 1.0$, $Ta/P = 0.5$ і $Ta/Mo = 0.14$ в температурному інтервалі $1000-850 \text{ }^\circ\text{C}$ було зафіксовано формування складних фосфатів зі структурою характерною для сполук типу ГВБ (PDF2 №00–039–0229).

Зниження співвідношення Ta/P до 0.33 і $Ta/Mo = 0.14-0.20$ спричинює формування безбарвних монокристалів складних фосфатів з лінійними

розмірами 0.7–1.5 мм. Кристалізація в обох системах розпочинається при 920 °С. За результатами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу дифракційні профілі отриманих сполук збігаються з карткою $\text{NaRb}_2\text{Nb}_6\text{P}_3\text{O}_{24}$ (PDF2 №00–085–2484). Розраховані параметри кристалічних ґраток наведені в таблиці 3.5. Уточнений за допомогою безеталонного РСФА елементний склад відповідає загальній формулі $M^{I}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ ($M^I = \text{Li}, \text{Na}$). Збереження співвідношення лужних металів в катіонній підґратці обох фосфатів танталу можна пояснити тим, що:

- складні фосфати $M^{I}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ мають декілька відмінних кристалографічних позицій в катіонній підґратці;
- заселення цих позицій катіонами лужних металів відбувається вибірково залежно від їх розмірів;
- великі порожнини (2/3 частини позицій) зайняті K^+ ($r_i = 1.37 \text{ \AA}$), а малі (1/3 частини позицій) переважно заповнюють Li^+ ($r_i = 0.59 \text{ \AA}$) і Na^+ ($r_i = 0.99 \text{ \AA}$).

Таблиця 3.5

Параметри елементарної комірки $M^{I}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ ($M^I = \text{Li}, \text{Na}$)
(тригональна сингонія, пр. гр. $R32$, $Z = 9$)

Сполука	Параметри елементарної комірки		
	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
$\text{Na}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$	13.3019(10)	10.3425(2)	1584.8(3)
$\text{Li}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$	13.2355(8)	10.3765(5)	1574.2(4)

3.5. Короткі висновки

1. Дослідження процесів кристалоутворення у псевдо-четверній системі $\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ виявило області кристалізації полініобатів та складних фосфатів калію. Показано, що утворення фосфатних матриць різних типів залежить від вмісту оксиду фосфору (V) у вихідному розплаві: $\text{KNb}_2\text{O}(\text{PO}_4)\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{Nb}/\text{P} \approx 0.67$), $\text{K}_2(\text{NbO}_2)\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{Nb}/\text{P} \approx 1.00$), $\text{K}_{1.92}\text{Nb}_{1.82}\text{PO}_8$ ($\text{Nb}/\text{P} \approx 1.5$) та $\text{K}_5\text{Nb}_8\text{P}_5\text{O}_{34}$ ($\text{Nb}/\text{P} \approx 1,60$).

2. При експериментальному дослідженні псевдо-четверної системи $K_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ виділено області утворення нових сполук ізоструктурних ВБ: $K(TaO_2)_2PO_4$, $K_3Ta_8O_{14}(PO_4)_5$, $K_3Ta_5P_2O_{19}$ та $K_3Ta_6P_4O_{26}$. Встановлено, що кристалоутворення танталатів чи складних фосфатів калію залежить від часу витримки відповідних розчин-розплавів в ізотермічних умовах.
3. При дослідженні закономірностей утворення кристалічних фаз у розчин-розплавах $K_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ виявлено, що варіювання співвідношення $(Ta+P)/Mo$ в складі вихідного розплаву безпосередньо впливає на тип продуктів високотемпературної взаємодії.
4. В системах $K_2O-M^{IV}O_2-M^V_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ синтезовано ряд ізоструктурних твердих розчинів загального складу $K_{3+x}M^{IV}_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$ ($M^{IV} = Ti, Zr$; $M^V = Nb, Ta$; $2.00 \leq x \leq 2.73$).
5. Встановлено, що при заміні калію на літій або натрій в розчин-розплавах систем $M^I_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^I = Li, Na$), при концентрації $M^I/P = 1$, $Ta/P = 0.33$ і $Ta/Mo = 0.14-0.2$, формуються складні фосфати загального складу $M^I_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$, ізоструктурні гексагональним вольфрамовим бронзам (ГВБ).

РОЗДІЛ 4

Синтез складних оксидів Ti, Zr, Nb і Ta з різним ступенем конденсації октаедричних фрагментів та фосфатів на їх основі.

Успішне створення нових функціональних матеріалів із заданими властивостями тісно пов'язаний із досягненнями в області оксидних сполук. Зокрема, значний інтерес представляють оксидні (ванадатні, ніобатні, молібдатні, тощо) бронзи (ОБ), в яких перехідні метали здатні виявляти змінний ступінь окиснення, що корисно відбивається на значеннях провідності, магнітних та каталітичних властивостях [41]. З аналізу літературних даних з'ясовано, що будова складних фосфатів ніобію пов'язана зі сполуками ОБ-групи за умови гіпотетичного заміщення октаедрів MO_6 на PO_4 -тетраедри в окремих вузлах кристалічного каркасу. Розв'язання даної проблеми дозволяє прогнозовано підходити до синтезу складних фосфатів споріднених до ОБ-групи. Тому виявлення закономірностей їх утворення, аналіз особливостей будови та дослідження властивостей є важливим завданням.

В даному розділі ми пропонуємо можливий шлях формування складних фосфатів, який практично підтверджує взаємозв'язок цієї групи сполук із спорідненими оксидними бронзами на прикладі розчин-розплавної взаємодії у системах $M^I_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-M^I_2Mo_2O_7$ ($M^I = Na, K$) та $K_2O-TiO_2-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$.

4.1. Синтез складних оксидів $M^I_2Ta_4O_{11}$ та фосфатів на їх основі в системах $M^I_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^I = Na, K$)

При дослідженні процесів фазоутворення в умовах спонтанної розчин-розплавної кристалізації багатоконпонентних систем $M^I_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^I = Na, K$) поетапне введення вихідних реагентів у реакційне середовище дало змогу виявити проміжні продукти високотемпературної взаємодії. Незначна кількість домішки цих сполук також була виявлена у кінцевому продукті кристалізації. Методика експерименту була наступною.

На першому етапі суміш вихідних компонентів $M^I_2CO_3$, Ta_2O_5 та $M^I_2Mo_2O_7$ ($M^I = Na, K$) ретельно перетирали (відповідне результуюче мольне співвідношення $M^I_2O:Ta_2O_5:M^I_2Mo_2O_7$ у вихідній шихті складало 3:5:4:7). Шихту нагрівали до $1100\text{ }^\circ\text{C}$ та витримували впродовж 6 годин при вказаній температурі з періодичним перемішуванням платиновою мішалкою. Отримані гомогенні розплави кристалізували зі швидкістю $25\text{--}45\text{ }^\circ\text{C}/\text{год}$ до $750\text{ }^\circ\text{C}$. Зародкоутворення кристалічної фази починалось при $980\text{ }^\circ\text{C}$. Основну частину рівноважної рідкої фази зливали з одержаних кристалів. Залишки скла видаляли багатократним промиванням водним 5 % розчином аміаку. В результаті були виділені прозорі монокристали зі слабким жовтуватим відтінком (рис. 4.1). Отримані зразки досліджували рентгенофазовим аналізом порошків.

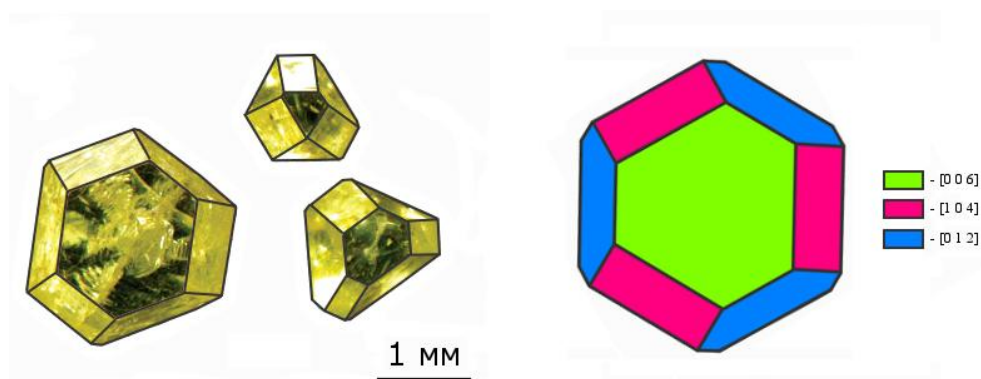


Рис. 4.1. Типовий габітус складного оксиду $Na_2Ta_4O_{11}$ [12].

Положення та інтенсивності рефлексів оксидної фази одержаної в натрійвмісній системі співпадають з карткою $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ [PDF2 №00–084–0810]. Цей оксид, вирощений методом розчин-розплавної кристалізації в середовищі $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ [12], має тривимірний каркас, що складається з пентагональних пірамід TaO_7 , сполучених через спільні ребра, та ізольованих октаєдрів TaO_6 (рис. 4.2). Ізоструктурний калійвмісний аналог цієї сполуки був отриманий вперше. Параметри кристалічних ґраток наведені в таблиці 4.1.

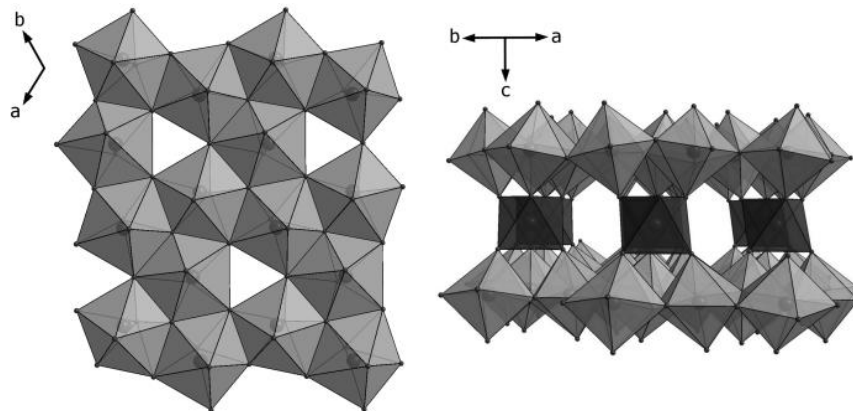


Рис. 4.2. Шари пентагональних пірамід TaO_7 , сполучених через спільні ребра, в площині ab (ліворуч). Тривимірна ґратка $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ (праворуч): сірі полієдри – пентагональні біпіраміди TaO_7 , чорні – октаєдри TaO_6 .

Таблиця 4.1

Кристалографічні параметри $M_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ ($M^I = \text{Na}, \text{K}$)

(тригональна сингонія, пр. гр. $R3c$, $Z = 6$)

Сполука	Параметри елементарної комірки		
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$	6.2092(3)	36.619(2)	1222.67
$\text{K}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$	6.280(7)	36.879(2)	1259.9

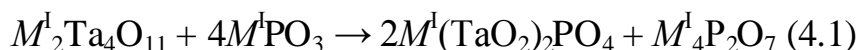
На другому етапі молібдатне скло попередньо злите з оксидної фази перетирали в агатовій ступці разом з кристалами $M_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ та $M^I\text{PO}_3$ ($M^I = \text{Na}, \text{K}$), таким чином, щоб мольне співвідношення $M_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ до метафосфату відповідного металу у розплаві складало 1:3. Умови проведення синтезу були

аналогічними до вищенаведених. Кристалічна фаза формувалась в температурному діапазоні 950–800 °С. Отримані продукти ідентифікували за допомогою рентгенофазового аналізу порошків та інфрачервоною спектроскопією.

Інфрачервоні спектри індивідуальних сполук вирощених в системах $M^I_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^I = Na, K$) між собою подібні і повністю збігаються зі смугами поглинання складного фосфату, спектр якого наведений на рис. 3.6б.

Було встановлено, що в обох системах результатом взаємодії складних оксидів з відповідними метафосфатами лужних металів є ізоструктурні фосфати танталу $M^I(TaO_2)_2PO_4$ ($M^I = Na, K$). Про калійвмісний фосфат ми повідомляли у розділі 3.2. Параметри елементарної комірки $Na(TaO_2)_2PO_4$ відповідають: $a = 13.3073(9) \text{ \AA}$, $c = 10.3365(1) \text{ \AA}$, $V = 1585.3(3) \text{ \AA}^3$.

Як зазначалось в літературному огляді зв'язування через спільні ребра та грані, внаслідок зростання електростатичного відштовхування близько розташованих катіонів d^0 елементів призводить до зниження стабільності кристалічного каркасу. Тому ймовірний шлях утворення складних фосфатів ґрунтується на ідеї, що тетраедри PO_4 доповнюють оксидний каркас в місцях з найвищим структурним напруженням. Формування фаз $M^I(TaO_2)_2PO_4$ -типу супроводжується розривом найбільш напружених зв'язків $Ta-O-Ta$ і заміною місткових μ_3 -атомів кисню $O(2)$ в оксиді танталу на тетраедри PO_4 . Цей процес нагадує утворення гетерополісполук і схематично може бути представлений наступним рівнянням:



Термічну стійкість кристалічних каркасів вказаних фосфатів встановлювали за допомогою диференційно-термічного аналізу (ДТА) та термогравіметрії (ТГ). Умови експерименту були наступними: зразки нагрівали в платиновому або корундовому тиглі до 1590 °С, потім охолоджували до 200 °С зі швидкістю 20 °/хв для $Na(TaO_2)_2PO_4$ та 30 °/хв для $K(TaO_2)_2PO_4$. Маса зразків складала 80.07 та 52.27 мг, відповідно.

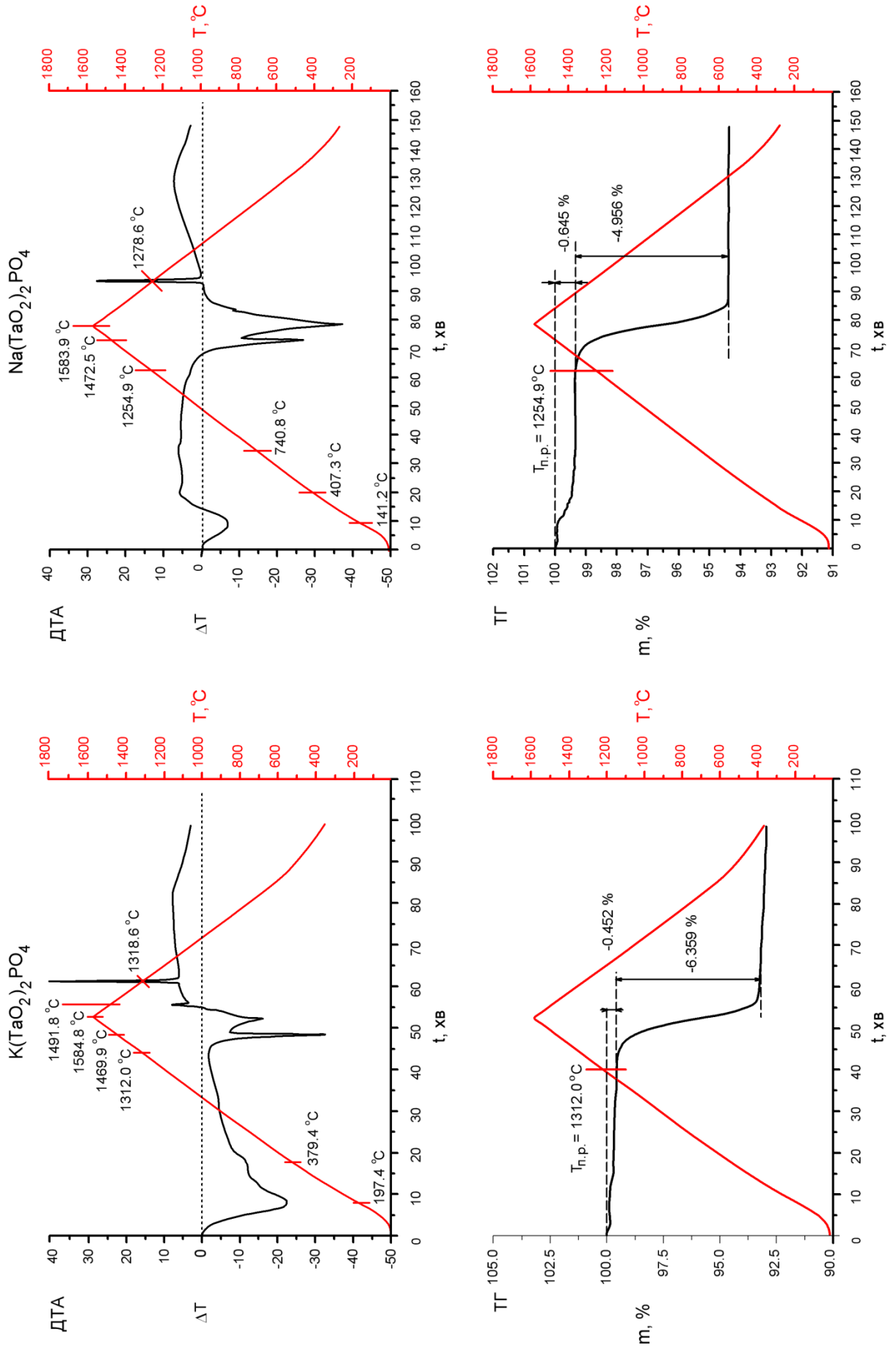


Рис. 4.3. Результати ДТА та ТГ для $M^I(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ ($M^I = \text{Na}, \text{K}$).

Дослідження проводили в атмосфері аргону. Результати досліджень наведені на рис. 4.3.

Втрата маси та характер термо ефектів для обох фосфатів є подібним. Криві ДТА в межах 80–400 °С мають ендотермічний ефект, що пов'язано з видаленням води. Для $K(TaO_2)_2PO_4$ в цій області спостерігаються два максимуми (197.4 та 379.4 °С), тоді як у випадку $Na(TaO_2)_2PO_4$ присутній лише один (141.2 °С). Даний процес супроводжується незначною втратою маси зразками (0.452 та 0.645 мас. %).

При подальшому підвищенні температури на кривій ДТА $Na(TaO_2)_2PO_4$ був виявлений слабкий екзотермічний ефект (407.3 та 740.8 °С), який можна пояснити релаксаційними процесами в кристалічній ґратці складного фосфату.

Обидві сполуки $M^I(TaO_2)_2PO_4$ плавляться інконгруентно ($T_{пл} = 1472.5$ та 1469.9 °С, відповідно). За даними ТГ аналізу складний фосфат $Na(TaO_2)_2PO_4$ починає руйнуватись при 1254.9 °С, а $K(TaO_2)_2PO_4$ при 1312.0 °С. Втрата маси зразків складає 4.956 та 6.359 мас. %.

Поступове зниження температури призводить до кристалізації переохолоджених розплавів (рис. 4.4) при 1278.6 °С в натрійвмісній системі, в калійній – 1491.8 та 1318.6 °С.

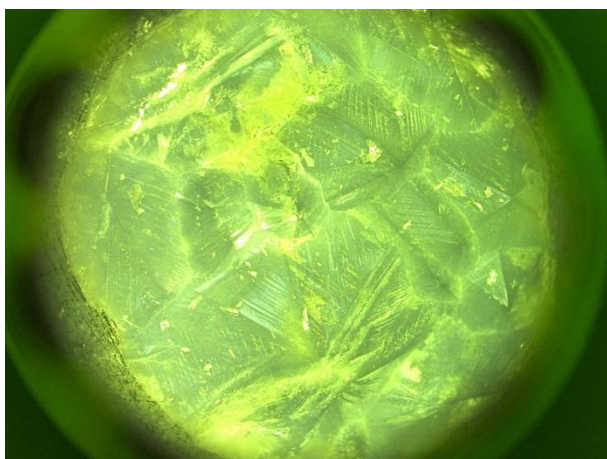
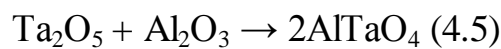
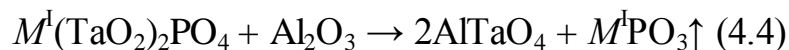
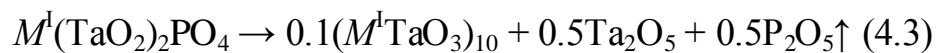
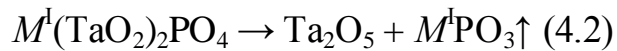


Рис. 4.4. Кристалічна фаза $K(TaO_2)_2PO_4$ після термічного аналізу ($T_{кр} = 1318.6$ °С).

За результатами рентгенофазового аналізу продукти нагрівання складаються з суміші двох фаз: вихідного фосфату та оксиду танталу (V) (PDF2 №00–025–0922). Варто відмітити, що при високих температурах

значно зростає хімічна активність вихідних сполук. Так в результаті нагрівання зразків у корундовому тиглі серед продуктів взаємодії були виявлені ортотанталат алюмінію AlTaO_4 (PDF2 №00–076–0363) та складний оксид танталу $(M^I\text{TaO}_3)_{10}$ ізоструктурний $\text{K}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{10.4}\text{O}_{30}$ (PDF2 №00–041–0484). Процеси термічного розкладу фосфатних матриць загального складу $M^I(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ можна представити наступними рівняннями (4.2–4.5):



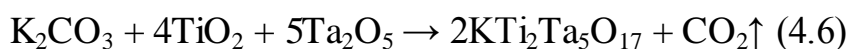
4.2. Синтез складного оксиду $\text{KTi}_2\text{Ta}_5\text{O}_{17}$ та фосфату на його основі в системах $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

При дослідженні вузького регіону розчин-розплавлявної системи $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($\text{K/P} = 1.0$; $\text{Ta/P} = 1$; $\text{Ti/P} = 0.5$; $(\text{Ti}+\text{Ta})/\text{Mo} = 0.14\div 0.21$) було виявлено співкристалізацію двох фаз: складного оксиду $\text{KTi}_2\text{Ta}_5\text{O}_{17}$ ($t_{\text{кр}} = 900-850$ °C) у вигляді добре сформованих призматичних кристалів (середній розмір 0.15–0.25 мм) та складного фосфату $\text{K}_{5.24}\text{Ti}_{2.23}\text{Ta}_{5.77}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$ ($t_{\text{кр}} = 850-750$ °C). Умови спонтанної кристалізації в даній системі були наступними: перетерту суміш вихідних компонентів розплавляли при 1100 °C, витримували при цій температурі протягом 6 – 12 годин, потім ступінчасто охолоджували зі швидкістю 50–30 °/годину. Розплав охолоджували до 700 °C. Кристалічну фазу відмивали від залишків скла гарячою дистильованою водою та розведеним 5 % розчином ортофосфатної кислоти.

При дванадцяти годинній витримці в ізотермічних умовах в розчин-розплаві спостерігається формування складного фосфату $\text{K}_{5.24}\text{Ti}_{2.23}\text{Ta}_{5.77}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$. Зменшення часу гомогенізації до шести годин

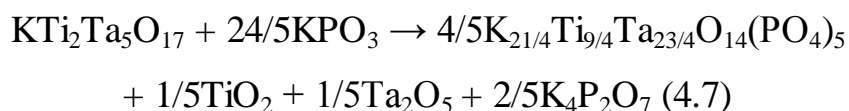
призводить до кристалізації суміші оксиду $\text{KTi}_2\text{Ta}_5\text{O}_{17}$ і фосфату $\text{K}_{5.24}\text{Ti}_{2.23}\text{Ta}_{5.77}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$.

Утворення змішаного титанато-танталату калію в продуктах реакції вказує на ступінчастий характер взаємодії в розплавному середовищі. Оксид $\text{KTi}_2\text{Ta}_5\text{O}_{17}$, вперше описаний Гейтхаусом і Несбітом [33], належить до ромбічної сингонії, пр. гр. *Сттс* (63) з параметрами елементарної комірки $a = 6.672(4) \text{ \AA}$, $b = 8.948(5) \text{ \AA}$, $c = 21.403(9) \text{ \AA}$, $V = 1277.8 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, був отриманий методом твердофазної взаємодії в системі $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ при спіканні впродовж 48 годин і температурі $920 \text{ }^\circ\text{C}$ за схемою 4.6. Однак спроби відтворення синтезу твердофазним методом за зазначених в літературі умов були невдалими.



Результати дослідів показали, що стабілізація даної оксидної фази [PDF2 №00–073–0954] починається після 120 годинної витримки при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ і прискорюється при підвищенні температури до $1150 \text{ }^\circ\text{C}$. Фактичне завершення твердофазної реакції за пропонованою схемою відбувається при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ після 24 годинної витримки.

В розчин-розплавлі $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ цей оксид кристалізується спонтанно (*in situ*), як проміжний продукт взаємодії. Застосування, синтезованого методом твердофазної взаємодії, $\text{KTi}_2\text{Ta}_5\text{O}_{17}$ в якості вихідного реагенту в розчин-розплавлі псевдо-потрійної системи $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ призводить до формування складного фосфату за наступною схемою 4.7:



Змішаний титанато-танталат калію побудований з ланцюгів по три і чотири октаедри MO_6 ($M = \text{Ti}, \text{Ta}$) об'єднаних спільними ребрами. Послідовне поєднання ланцюгів через спільні кисневі вершини і дзеркальне відображення утворених блоків в площині паралельній напрямку **a** під кутом 51° спричинює формування двохвимірних зигзагоподібних фрагментів.

Фосфат $K_{5.24}Ti_{2.23}Ta_{5.77}O_{14}(PO_4)_5$, що утворився в результаті взаємодії P_2O_5 з даним оксидом, як повідомлялось в попередньому розділі належить до групи фосфатів зі структурою ЗВБ. Елементарною каркасоутворюючою одиницею цього фосфату є блоки складу $[M_6P_4O_{34}]$ ($M = Ti, Ta$), які вздовж напрямку **b** об'єднуються в нескінченні ланцюги. Протилежно направлені ланцюги сполучаючись формують кристалічний каркас фосфату.

Місцем включення ортофосфатних тетраедрів в складному оксиді $KTi_2Ta_5O_{17}$ є ланцюги з об'єднаних спільними ребрами октаедри. Можлива схема входження PO_4 -групи представлена на рис. 4.5.

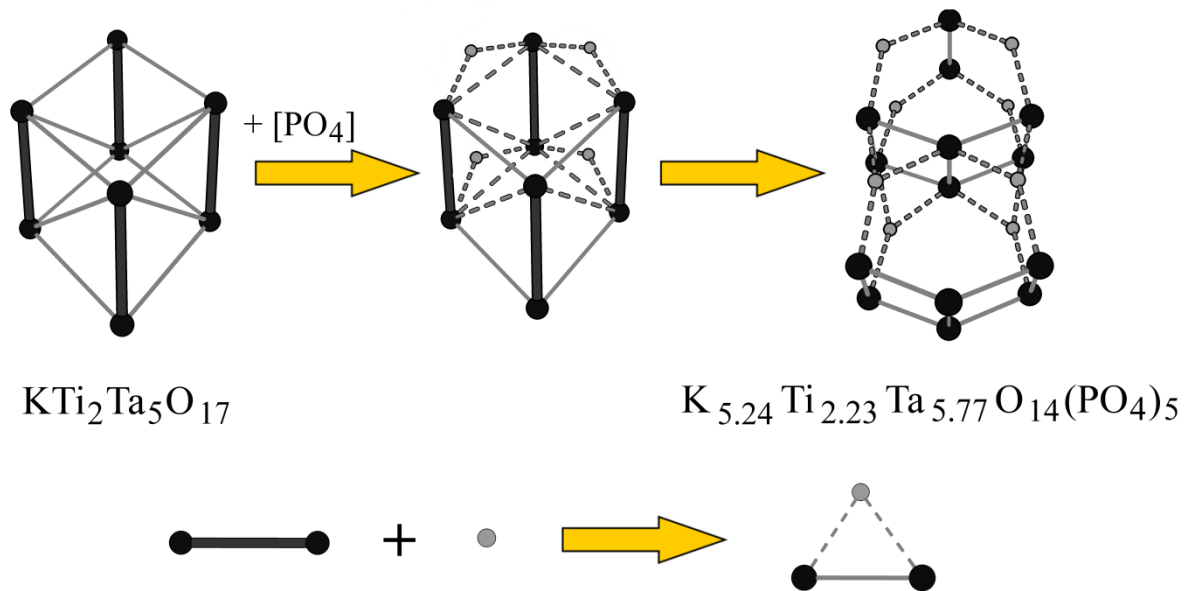
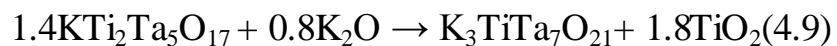
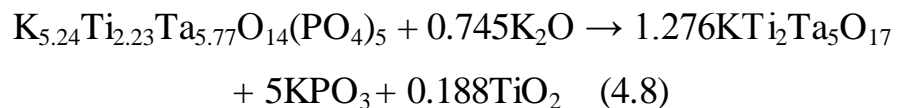


Рис. 4.5. Графічне представлення процесу входження тетраедрів PO_4 в кристалічну ґратку оксиду $KTi_2Ta_5O_{17}$: чорні вузли – октаедри $(Ti/Ta)O_6$, сірі – тетраедри PO_4 ; світло-сірі зв'язки з'єднують октаедри $(Ti/Ta)O_6$ через спільні кисневі вершини, темно-сірі зв'язки – через спільні ребра, штрихпунктирні сірі зв'язки з'єднують октаедри $(Ti/Ta)O_6$ і тетраедри PO_4 через спільні кисневі вершини.

Для підтвердження висунутої нами гіпотези був проведений “ретро-синтез”, в якому досліджувалась можливість зворотного перетворення фосфату в оксид. Складний фосфат $K_{5.24}Ti_{2.23}Ta_{5.77}O_{14}(PO_4)_5$ розчиняли при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в розплаві з підвищеним вмістом K_2O (53.5 мас. % K_2CO_3 від маси

фосфату, відношення реагуючої шихти до $K_2Mo_2O_7$ відповідає 0.2) і витримували впродовж 6 годин в ізотермічних умовах. Потім гомогенний розчин-розплав ступінчасто охолоджували зі швидкістю 50–35 °/годину до 890 °С. В результаті високотемпературної взаємодії при охолодженні з розплаву виділялась тверда фаза. За даними рентгенофазового аналізу зафіксувати присутність вихідного складного оксиду не вдалось, натомість відбувається формування оксиду складу $K_3TiTa_7O_{21}$ (PDF2 №00–031–1098), з нижчим ступенем конденсації октаедричних фрагментів. Цю сполуку можна розглядати, як наступну стадію деполімеризації складного оксиду $KTi_2Ta_5O_{17}$. Такий висновок підтверджується тим, що за аналогічних умов в системах, які містили пари оксидів Ti і Nb або Zr і Ta вдалось отримати лише сполуки типу $K_3TiTa_7O_{21}$. Схема відповідних перетворень наведена нижче:



4.3. Синтез складних оксидів $K_3M^{IV}M^V_7O_{21}$ в системах $K_2O-M^{IV}O_2-Ta_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^{IV} = Ti, Zr; M^V = Nb, Ta$)

Монокристали $K_3TiNb_7O_{21}$ і $K_3ZrTa_7O_{21}$ були вирощені у системах $K_2O-M^{IV}O_2-M^V_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^{IV}/M^V = Ti/Nb$ та Zr/Ta , відповідно) методом розчин-розплавної кристалізації. Суміш вихідних компонентів з мольним співвідношенням $K_2CO_3:M^{IV}O_2:M^V_2O_5:K_2Mo_2O_7 = 1:2:5:6$ розплавляли при 1100 °С і витримували в ізотермічних умовах впродовж 18 годин. Отриманий гомогенний розчин-розплав ступінчасто охолоджували зі швидкістю 20 °/годину до 850 та 900 °С для Ti/Nb та Zr/Ta, відповідно. В результаті зниження температури на дні тигля формувалась кристалічна фаза. Після відділення основної частини рівноважної рідкої фази від кристалічного осаду, тигель залишали в печі охолоджуватись до кімнатної температури. Отримані безбарвні кристали складного оксиду мали форму гексагональних

стиснених вздовж напрямку $[001]$ призм, з середнім лінійним розміром до 0.5мм (рис. 4.6).

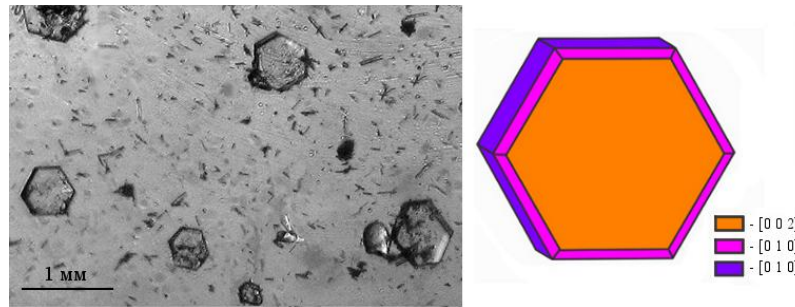
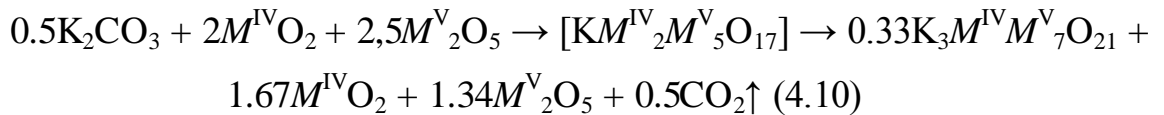


Рис. 4.6. Кристалічний габітус складних оксидів $K_3TiNb_7O_{21}$ та $K_3ZrTa_7O_{21}$.

Схематично процес взаємодії вихідних компонентів має такий вигляд:



З наведеного формального рівняння перебігу високотемпературної взаємодії у молібдатній системі видно, що лише частина оксидів перехідних металів зв'язується з лужною компонентою розплаву в сполуки сімейства $A_3B_8O_{21}$ [97]. Цей факт був підтверджений рентгенофазовим аналізом полікристалічних зразків, який виявив присутність піків, що належать оксидним фазам TiO_2 та ZrO_2 . Очевидно, що молібдатний розплав вибірково збагачується Nb_2O_5 і Ta_2O_5 . В табл. 4.2 наведені кристалографічні параметри $K_3TiNb_7O_{21}$ та $K_3ZrTa_7O_{21}$. Рентгенограма порошку $K_3ZrTa_7O_{21}$ зображена на рис. 4.7.

Таблиця 4.2

Кристалографічні параметри $K_3TiNb_7O_{21}$ та $K_3ZrTa_7O_{21}$ (гексагональна сингонія, пр. гр. $P6_3/mst$, $Z = 2$)

Сполука	Параметри елементарної комірки		
	a , Å	c , Å	V , Å ³
$K_3TiNb_7O_{21}$	9.110(6)	12.013(6)	863.5(7)
$K_3ZrTa_7O_{21}$	9.1330(3)	12.1921(6)	880.72(6)

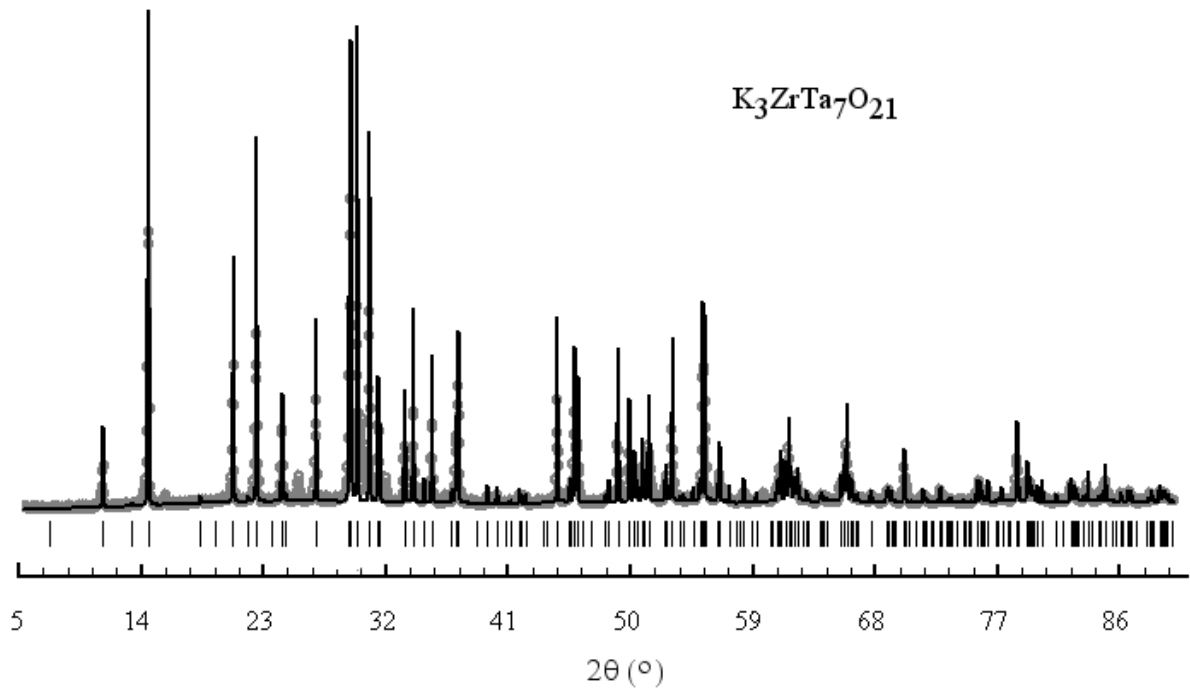


Рис. 4.7. Експериментальна (точковий маркер), розрахована (суцільна лінія) та різнична (суцільна лінія) рентгенограми порошку $K_3ZrTa_7O_{21}$.

4.4. Короткі висновки

1. Встановлено ступінчастий характер формування фосфатів на основі титану і танталу в фосфатно-молібдатному розплаві.
2. На прикладі $M^I(TaO_2)_2PO_4$ ($M^I = Na, K$) та $K_{5.07}Ti_{2.37}Ta_{5.69}O_{14}(PO_4)_5$ підтверджений взаємозв'язок сполук ОБ-групи із спорідненими складними фосфатами та запропоновано принципово новий спосіб пояснення процесу входження тетраедрів PO_4 в октаедричну решітку оксиду.
3. Доведена можливість зворотного перетворення фосфату в оксид.
4. Розроблено підхід прогнозованого синтезу складних фосфатів споріднених до ОБ-групи.

РОЗДІЛ 5

Структурні дослідження складнооксидних сполук на основі
ніобію і танталу.

У даному розділі наведені результати рентгеноструктурних досліджень монокристалічних зразків сполук на основі перехідних металів, що належать до побічних підгруп IV і V груп періодичної системи. Обговорюються особливості їх будови та порівнюються результати експериментальних досліджень із даними літератури для відомих сполук з подібними кристалічними каркасами.

5.1. Рентгеноструктурний аналіз складного оксиду $K_3ZrTa_7O_{21}$

Згідно з нашими дослідженнями нових складнооксидних сполук методом розчин-розплавної кристалізації в системі $K_2O-ZrO_2-Ta_2O_5-K_2Mo_2O_7$ був синтезований $K_3ZrTa_7O_{21}$. Дослідження будови проводили методом рентгенівської дифракції монокристалів. Цей оксид, ізоструктурний $K_3TiNb_7O_{21}$ [97] та $K_3TiTa_7O_{21}$ [202], кристалізується в гексагональній сингонії (пр. гр. $P6_3/mct$) з параметрами елементарної комірки $a = 9.1330(3)$, $c = 12.1921(6)$ Å, ($c/a = 1.3350$, $Z = 2$; див. таблицю 5.1).

Порівняльний аналіз геометрії поліедрів $\{Zr(1)/Ta(1)\}O_6$ та $\{Zr(2)/Ta(2)\}O_6$ (табл. 5.2 та 5.3) вказує 2×10^4 -кратну різницю параметра лінійного викривлення, визначеного як $(1/6)\sum_{n=1-6}[d(M-O)_n - \langle d(M-O) \rangle] / \langle d(M-O) \rangle^2$. В поліедри $\{Zr(2)/Ta(2)\}O_6$ кути між атомами кисню і центральним атомом поділяються на дві групи: “згорнуті” $O(3)^{vii}-Ta(2)-O(3)$, $O(3)^{vii}-Ta(2)-O(3)^{viii}$ ($77.3^\circ \times 2$) і $O(3)-Ta(2)-O(3)^{viii}$ (97.3°) та “відкриті” $O(1)-Ta(2)-O(2)$, $O(1)-Ta(2)-O(2)^{vi}$ ($98.1^\circ \times 2$) і $O(2)^{vi}-Ta(2)-O(2)$ (88.4°).

В попередніх повідомленнях [97] особливу увагу приділяли подібності оксидів загального складу $A_3B_8O_{21}$ та мінералу сімейства *філо*-силікатів,

Дані кристалографічних досліджень і уточнення структури $K_3ZrTa_7O_{21}$

Емпірична формула	$K_3ZrTa_7O_{21}$
M_r	1808.50
T (°C)	20(2)
Сингонія	гексагональна
Просторова група (№)	$R\bar{6}_3/mcm$ (195)
a (Å)	9.1330(3)
c (Å)	12.1921(6)
V (Å ³)	880.72(6)
Z	2
ρ_{calc} (г/см ³)	6.820
Форма	гексагональні призми
Колір	безбарвний
Розміри (мм×мм×мм)	0.20×0.15×0.03
Дифрактометр	Xcalibur Sapphire3
Довжина хвилі (Å)	0.71073
Монохроматор	графіт
Метод зйомки	ω скан.
Коефіцієнт абсорбції μ (мм ⁻¹)	44.669
Поправка на абсорбцію	multi-scan
T_{min} ; T_{max}	0.095; 0.256
Загальна кількість рефл.	4267
Унікальних рефл.	594
Зареєстрованих рефл.	440
$R_{int.}/R_{sigma}$	0.1446
θ_{max} (°)	38.51
$\langle h \rangle$	-13 → 8
$\langle k \rangle$	-11 → 11
$\langle l \rangle$	-10 → 18
$F(000)$	1552
Вирішення та уточнення структури	програми SHELXS-97 та SHELXL-97 [203]
Метод вирішення	прямий
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.035
R_1 (всі дані)	0.049
wR_2	0.092
S(Goof)	1.009
Кількість параметрів	37
Кількість обмежень	4
$(\Delta\rho)_{max, min}$ (e Å ⁻³)	4.369 і -2.890

Примітка. $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0502P)^2]$, де $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

бельковіта $Ba_3(Nb/Ta)_7O_{12}(Si_2O_7)_2$. Подібний структурний мотив був виявлений у $K_3Ta_3B_2O_{12}$ [204], $K_6Ta_6Si_4O_{26}$ [96] і $K_{4+5x}Ta_{16-x}O_{42}$ [205] (рис. 5.1).

В усіх кристалічних каркасах цих сполук присутні вершинно-з'єднані вторинні будівельні блоки $[M_6O_{27}]$ (рис. 5.2а).

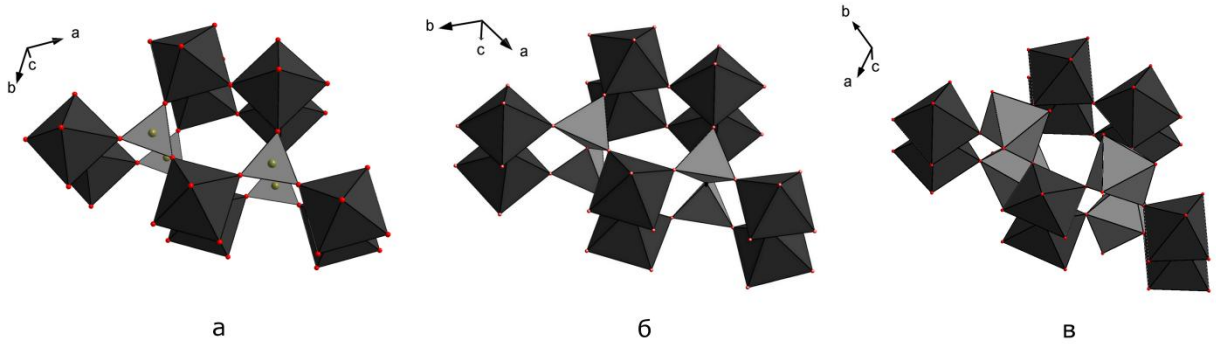


Рис. 5.1. Положення $2[\text{VO}_3]^{3-}$ (а), $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ (б) та $[\{\text{Zr}(1)/\text{Ta}(1)\}\text{O}_6]^{6-}$ (в) у підґратці $[\text{K}_3(\text{Ta}_3\text{O}_6)]^{6+}$.

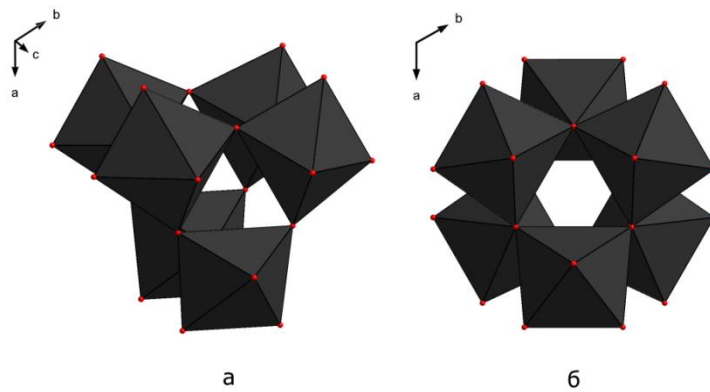


Рис. 5.2. Вершинно- та реберно-зв'язані вторинні будівельні блоки $[\text{M}_6\text{O}_{27}]$ (а) та $[\text{M}_6\text{O}_{24}]$ (б).

Таблиця 5.2

Координати атомів та значення еквівалентних параметрів зсуву (Å^2) для складного оксиду $\text{K}_3\text{ZrTa}_7\text{O}_{21}$.

Атом	Позиція	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ta(1)/Zr(1)	$4d$	$2/3$	$1/3$	0	0.0094(2)
Ta(2)/Zr(2)	$12k$	0.2480(5)	0.2480(5)	0.09579(3)	0.0093(2)
K(1)	$6g$	0.4084(5)	0	$1/4$	0.0243(8)
O(1)	$6g$	0.2085(15)	0.2085(15)	$1/4$	0.017(2)
O(2)	$24l$	0.4830(7)	0.3132(7)	0.0947(5)	0.0149(13)
O(3)	$12k$	0	0.1983(11)	0.0721(7)	0.0168(17)

Основні довжини зв'язків для складного оксиду $K_3ZrTa_7O_{21}$

Зв'язок	d (Å)	Зв'язок	d (Å)
Ta(1)/Zr(1)–O(2)	1.969(6)	K(1)–O(3)	2.890(10)
Ta(2)/Zr(2)–O(1)	1.914(3)	K(1)–O(2)	2.919(6)
Ta(2)/Zr(2)–O(2)	1.916(6)	K(1)–O(2)	3.208(7)
Ta(2)/Zr(2)–O(3)	2.097(10)	K(1)–O(1)	3.231(4)
Ta(2)/Zr(2)–O(3)	2.098(4)		

Опис кристалічної будови наводиться в [97, 205]. Шість октаєдрів $\{Zr(2)/Ta(2)\}O_6$ ($4d$) зв'язуються через спільні кисневі вершини та ребра за схемою $[3+3]$ (рис. 5.2б) в блоки $[M_6O_{24}]$. Об'єднання блоків через окремі октаєдри $\{Zr(1)/Ta(1)\}O_6$ ($12k$) спричинює формування трьохвимірного каркасу (рис. 5.3а). Атоми калію $K(1)$ ($6g$) знаходяться в порожнинах, сформованих двома блоками $[\{Zr(2)/Ta(2)\}_6O_{24}]$ та двома сусідніми октаєдрами $\{Zr(1)/Ta(1)\}O_6$. Кисневе оточення калію описується схемою $[10+2]$: десять контактів $K \cdots O$, довжини зв'язків в межах 2.891(10)–3.208(7) Å, утворюють пентагональну призму з двома атомами кисню з однаковою відстанню 3.231(4) Å (рис. 5.3б).

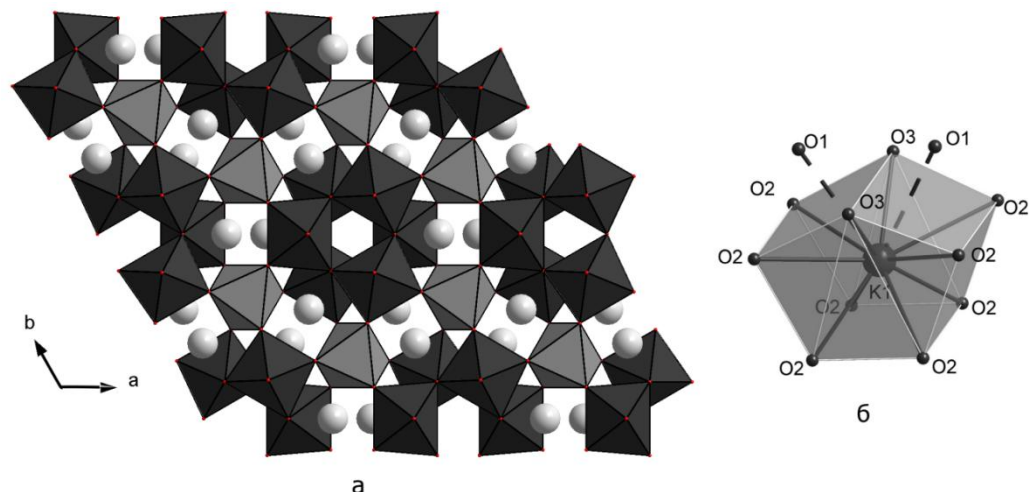


Рис. 5.3. Кристалічний каркас $K_3ZrTa_7O_{21}$ (а) (вершинно-з'єднані октаєдри $\{M^{IV}(1)/Ta(1)\}O_6$ зображені світлим кольором, вторинні будівельні блоки $[\{M^{IV}(2)/Ta(2)\}_6O_{24}]$ – темним, а атоми лужного металу у вигляді світлих сфер) та координаційне кисневе оточення атомів калію (б).

У випадку $K_6Ta_6Si_4O_{26}$ вторинні будівельні блоки зв'язуються через спільні кисневі вершини з піросилікатними аніонами $Si_2O_7^{6-}$, тоді як атоми бору у $K_3Ta_3B_2O_{12}$ ізольовані у формі BO_3^{3-} . Міжатомні відстані Si–Si та B–B становлять ~ 3.27 та ~ 3.90 Å, відповідно. Всі шість атомів кисену октаедрів $\{Zr(1)/Ta(1)\}O_6$ у складному оксиді $K_3ZrTa_7O_{21}$ утворюють зв'язки із вторинними будівельними блоками. На відміну від вершинно-сполучених фрагментів $[M_6O_{27}]$, розраховані відстані між центральними атомами октаедрів $\{Zr(2)/Ta(2)\}O_6$ (~ 2.295 та ~ 2.309 Å) вказують на стиснення блоків $[M_6O_{24}]$, з'єднаних через спільні ребра, вздовж напрямку $[001]$.

Альтернативним способом дослідження взаємозв'язку цих сполук є метод графів. В структурі бельковітного типу можна виділити двовузлові призми з двох типів вузлів, які поєднуються одна з одною через спільні ребра, паралельно площині (ab) , формують шари (рис. 5.4а). Ці шари розміщені вздовж напрямку $[001]$ з окремими зв'язками між вузлами графів, що відповідають тетрадрам $[SiO_4]$. Подібну структурну топологію було виявлено у спрощеному графі $\alpha-U_3O_8$ [206], в якому пентагональні біпіраміди UO_7 зв'язуються через спільні ребра.

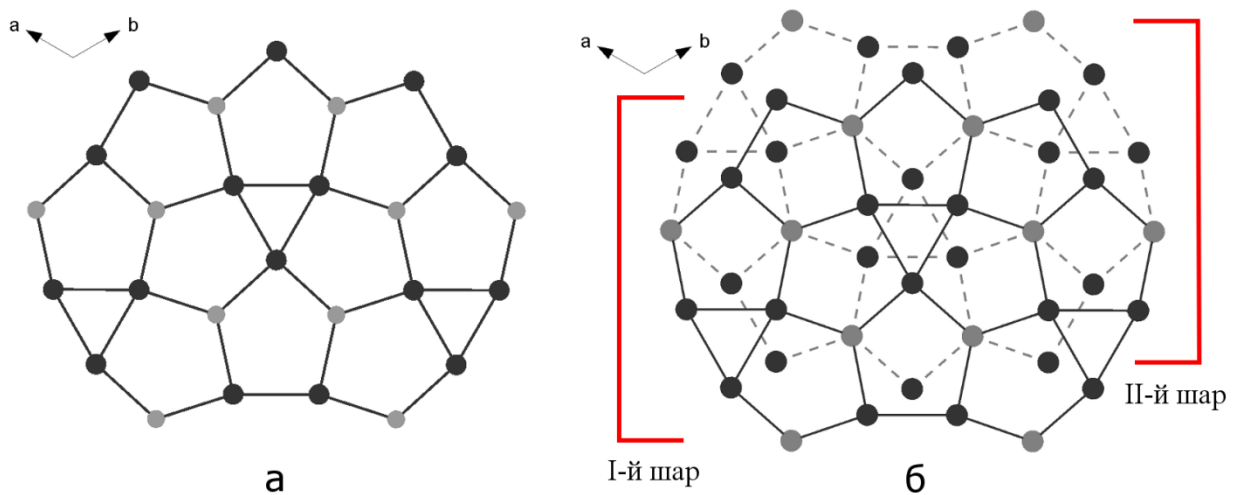
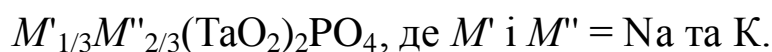


Рис. 5.4. Представлення структури $K_6Ta_6Si_4O_{26}$ (а) та $K_3ZrTa_7O_{21}$ (б) за допомогою теорії графів. Світло-сірим кольором позначені спільні вузли, темно-сірим – вузли з різних шарів. Зв'язки між різними шарами зображені суцільною та штрихованою лінією.

Граф складного оксиду подібний до того, що був запропонований для бельковітного типу. Однак в ньому шари з одновузлових пентагональних призм упаковані за принципом $ABAB\dots$, де кожен наступний шар спрямований в протилежному напрямку відносно попереднього (кут повороту дорівнює π) в площині паралельній до (ab) . Деякі вузли (рис. 5.4б) під час поворотів не змінюють свого положення. Вони двократно зв'язані з двома сусідніми вузлами, що відповідає сполученню октаедрів MO_6 через спільні ребра. При розгляді контакту двох сусідніх призм в обох графах був зроблений висновок, що чотири тетраедричні або октаедричні вузли поєднуються за схемою $[1+2]$ (один довгий і два коротких контакти).

5.2. Особливості будови фосфатів танталу загального складу



При дослідженні взаємодії складних оксидів $M^I_2Ta_4O_{11}$ ($M^I = Na, K$) із фосфато-молібдатними розплавами відповідних лужних металів були одержані фосфати танталу $M^I(TaO_2)_2PO_4$. А в системі $Na_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ шляхом розчин-розплавної кристалізації та йонним обміном (як буде показано далі) отримано ізоструктурну змішанокатіонну фазу, $Na_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$. Будову цих сполук досліджували методом рентгенівської дифракції монокристалів. Отримані параметри елементарних комірок, деталі збору експериментальних даних, уточнення кінцевих факторів розбіжності досліджених сполук наведено у таблиці 5.4, а остаточні координати атомів, розраховані значення довжин зв'язків та валентних кутів в координаційних поліедрах – у таблицях 5.5–5.7.

Кристалічний каркас складних фосфатів загальної формули $M'_{1/3}M''_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$, що складається з об'єднаних вершинами тетраедрів PO_4 та октаедрів TaO_6 , має будову подібну до будови гексагональних вольфрамових бронз (ГВБ). Аналогічно структурі $Ca_{0.5+x}Cs_2Nb_6P_3O_{24}$ [4], найменшою будівельною одиницею каркасу є блоки $[Ta_2PO_{13}]$: $(PO_4 + 2TaO_6)$.

Дані кристалографічних досліджень і уточнення структури фосфатів
загального складу $M'_{1/3}M''_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$, де M' і $M'' = \text{Na}$ та K .

Емпірична формула	$\text{K}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$	$\text{Na}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$
M_r	559.97	554.60
T (°C)	20(2)	20(2)
Сингонія	тригональна	тригональна
Просторова група (№)	$R32$ (155)	$R32$ (155)
a (Å)	13.35660(10)	13.30190(10)
c (Å)	10.31740(10)	10.3425(2)
V (Å ³)	1594.02(2)	1584.83(3)
Z	9	9
ρ_{calc} (г/см ³)	3.500	5.230
Форма	гексагон. призми	гексагон. призми
Колір	безбарвний	безбарвний
Розміри (мм×мм×мм)	0.15×0.1×0.1	0.05×0.05×0.05
Дифрактометр	Xcalibur Sapphire3	Xcalibur Sapphire3
Довжина хвилі (Å)	0.71073	0.71073
Монохроматор	графіт	графіт
Метод зйомки	ω скан.	ω скан.
Коеф. абсорбції μ (мм ⁻¹)	21.124	31.693
Поправка на абсорбцію	multi-scan	multi-scan
Загальна кількість рефл.	17365	5069
Унікальних рефл.	3029	1042
Зареєстрованих рефл.	2917	1018
$R_{\text{int}}/R_{\text{sigma}}$	0.0363	0.0214
θ_{max} (°)	45.71	30.00
$\langle h \rangle$	-26 → 26	-18 → 15
$\langle k \rangle$	-26 → 20	-14 → 18
$\langle l \rangle$	-18 → 20	-14 → 14
$F(000)$	1464	2172
Вирішення та уточнення	програми SHELXS-97 та SHELXL-97 [203]	
Метод вирішення	прямий	прямий
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.021	0.012
R_1 (всі дані)	0.023	0.014
wR_2	0.048	0.024
S(GooF)	1.071	1.035
Кількість параметрів	65	64
$(\Delta\rho)_{\text{max, min}}$ (e Å ⁻³)	2.651 і -2.890	1.212 і -0.805

Примітка. $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR_2 = \frac{\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]\}}{\sum [w(F_o^2)]}^{1/2}$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0280P)^2 + 6.1548P]$ для $\text{K}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0115P)^2]$ для $\text{Na}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$, де $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

Вздовж вісі c можна виділити колони $[\text{Ta}_6\text{P}_3\text{O}_{33}]_\infty$, сформовані в результаті послідовного накладання один на одного елементів $[\text{Ta}_2\text{PO}_{13}]$, що супроводжується поворотом цих груп навколо вісі третього порядку за годинниковою стрілкою. При сполученні через спільні кисневі вершини колони $[\text{Ta}_6\text{P}_3\text{O}_{33}]_\infty$ утворюють тривимірний каркас з гексагональними тунелями рис. 5.5. В площині паралельній (001) можна побачити двовимірну мереживну сітку, утворену ланцюгами вершинно-сполучених тетраедрів PO_4 з сусідніми октаедрами TaO_6 . Ця сітка за своєю будовою нагадує структуру монофосфатних вольфрамових бронз з гексагональними тунелями (МФВБГ) [98]. Однак, у вказаних фосфатах, за рахунок більшого вмісту тетраедричних фрагментів у структурі відбувається значне відхилення від будови “ідеального” тривимірного октаедричного каркасу. Двовимірні мереживні сітки структурно пов’язані з колонами $[\text{Ta}_6\text{P}_3\text{O}_{33}]_\infty$, які є результатом перетину під кутом $2\pi/3$ трьох сіток, вздовж напрямку $[\mathbf{001}]$.

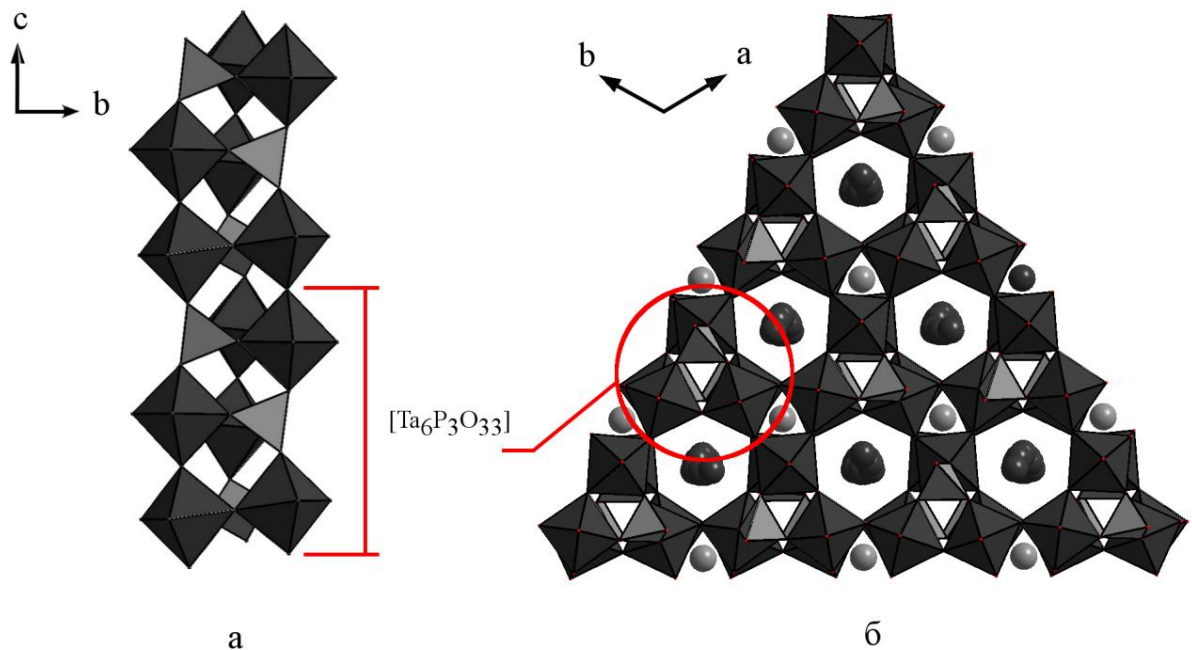


Рис. 5.5. Колони $[\text{Ta}_6\text{P}_3\text{O}_{33}]_\infty$ (а) та тривимірний кристалічний каркас $M'_{1/3}M''_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ (б). Темно-сірі октаедри – TaO_6 , світло-сірі – тетраедри PO_4 , темно-сірі атоми – позиції M'' , світло-сірі – M' .

Координати атомів та U_{eq} (\AA^2) для фосфатів загального складу

$M'_{1/3}M''_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$, де M і $M'' = \text{Na}$ та K .

Атом	Позиція	x	y	z	U_{eq}
$\text{K}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$					
Ta(1)	18f	0.8112(10)	0.3069(10)	0.1517(11)	0.00375(3)
P(1)	9e	0.11016(6)	0.4349(9)	1/6	0.00444(16)
O(1)	18f	0.9854(2)	0.4261(3)	0.1383(3)	0.0093(4)
O(2)	9d	0.8194(3)	1/3	1/3	0.0108(6)
O(3)	18f	0.6531(2)	0.2049(2)	0.1334(3)	0.0082(4)
O(4)	18f	0.8166(2)	0.3060(3)	-0.0504(2)	0.0097(3)
O(5)	9e	0.8549(3)	0.1882(3)	1/6	0.0088(5)
K(1)	3b	2/3	1/3	-1/6	0.0317(7)
K(2)	18f	0.6347(10)	-0.0272(8)	0.0738(18)	0.162(10)
$\text{Na}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$					
Ta(1)	18f	0.6419(1)	0.4790(1)	0.5144(1)	0.00397(5)
P(1)	9e	2/3	0.5620(1)	5/6	0.0043(3)
O(1)	18f	0.6412(3)	0.4804(3)	0.7180(3)	0.0082(5)
O(2)	9e	0.5241(3)	0.5241(3)	1/2	0.0080(8)
O(3)	18f	0.5585(3)	0.5711(3)	0.8608(3)	0.0088(6)
O(4)	9e	2/3	0.4864(3)	1/3	0.0106(10)
O(5)	18f	0.7833(3)	0.4629(3)	0.5323(3)	0.0076(6)
Na(1)	3b	2/3	1/3	5/6	0.0206(11)
K(1)	18f	0.3622(8)	0.3374(9)	0.9302(13)	0.165(8)

Атоми танталу знаходяться у викривленому октаедричному кисневому оточенні. Зв'язки в октаедрах TaO_6 , залежно від їх довжини, поділяються на дві групи за схемою [2+4]. Присутність двох укорочених зв'язків ($< 1.9 \text{\AA}$) вказує на існування “танталильної” групи $[\text{TaO}_{2/6}]^+$. Цей висновок підтверджується розрахунками величини Суми Валентностей Зв'язків (BVS – Bond Valence Sum) [207]: наступний за довжиною зв'язок Ta–O (1.9444–1.9502 \AA) має валентність зв'язку $s = 0.94$, що суперечить попереднім дослідженням [19], в яких вказувалось на чергування трьох коротких і трьох довгих зв'язків. Подібний розподіл також був виявлений в ланцюгах $\{M^{\text{III}}/\text{NbO}_{2/6}\}_\infty$ [208], в якому позиції з укороченими зв'язками вибірково заселені атомами ніобію.

В цих фосфатах октаедри TaO_6 сполучаються через спільні кисневі вершини у блоки $[\text{Ta}_6\text{O}_{27}]$, з трикутною призмою $[\text{Ta}_6\text{O}_6]$ в основі рис. 5.7а.

Основі довжини зв'язків (Å) та валентні кути (°) в координаційних поліедрах складного фосфату $K(TaO_2)_2PO_4$.

Зв'язок		Кут			
TaO₆ октаедри					
Ta(1)–O(1)	2.065(3)	O(1)–Ta(1)–O(2)	89.17(12)	O(2)–Ta(1)–O(5)	93.46(9)
Ta(1),Ta(1) ⁱⁱⁱ –O(2)	1.8992(2)	O(1)–Ta(1)–O(3)	169.97(11)	O(3)–Ta(1)–O(3) ⁱ	93.59(16)
Ta(1)–O(3)	1.865(2)	O(1)–Ta(1)–O(3) ⁱ	83.01(11)	O(3)–Ta(1)–O(4)	85.63(11)
Ta(1),Ta(1) ^{iv} –O(3),O(3) ⁱ	2.012(2)	O(1)–Ta(1)–O(4)	84.74(11)	O(3) ⁱ –Ta(1)–O(4)	86.06(12)
Ta(1)–O(4)	2.087(2)	O(1)–Ta(1)–O(5)	87.28(14)	O(3)–Ta(1)–O(5)	95.94(15)
Ta(1),Ta(1) ^{vi} –O(5)	1.9502(10)	O(2)–Ta(1)–O(3)	100.08(13)	O(3) ⁱ –Ta(1)–O(5)	170.29(14)
		O(2)–Ta(1)–O(3) ⁱ	86.69(11)	O(4)–Ta(1)–O(5)	92.80(8)
		O(2)–Ta(1)–O(4)	171.04(8)		
PO₄тетраедри					
P(1)–O(1),O(1) ^{vi}	1.525(3)	O(1)–P(1)–O(1) ^{vi}	113.6(2)	O(1),O(1) ^{vi} –P(1)– O(4) ^{xiii,xiv}	107.85(15)×2
P(1),P(1) ^{vii} –O(4), O(4) ^{xiv,xiii}	1.539(3)	O(1),O(1) ^{vi} –P(1)–O(4) ^{xiii,xiv}	109.94(14)×2	O(4) ^{xiii} –P(1)–O(4) ^{xiv}	107.5(2)
KO_x поліедри					
K(1)–O(4),O(4) ^{i,iv,vii,ix,x}	2.513(3)	O(4) ^{iv} ,O(4)–K(1)–O(4),O(4) ⁱ	99.09(7)×3	O(3)–K(2)–O(1) ^{xviii}	143.0(7)
K(2)–O(3)	3.048(10)	O(4) ^{i,iv} –K(1)–O(4) ^{viii,ix,x}	141.95(13)×3	O(3) ^v –K(2)–O(3) ⁱ	131.1(3)
K(2),K(2) ⁱ –O(1)	2.986(12)	O(4),O(4) ^{i,iv} –K(1)–O(4) ^{viii,ix,x}	59.17(11)×3	O(3)–K(2)–O(3) ^v	121.3(5)
K(2),K(2) ⁱⁱ –O(1),O(1) ^{xviii}	3.263(15)	O(4),O(4) ^{i,iv} –K(1)–O(4),O(4) ^{viii,ix,x}	114.14(13)×3	O(3)–K(2)–O(3) ^{vi}	105.9(4)
K(2),K(2) ^{vi} –O(3),O(3) ^{vi}	3.340(16)	O(4) ^{viii,ix} –K(1)–O(4) ^{ix,x}	99.09(7)×3	O(3) ^v –K(2)–O(1) ^{xviii}	92.7(3)
K(2),K(2) ^{vi} –O(5)	3.063(13)	O(1) ^{iv} –K(2)–O(3) ^v	82.1(4)	O(3)–K(2)–O(5)	55.27(18)
K(2),K(2) ^v –O(4),O(4) ^v	3.241(10)	O(1) ^{iv} –K(2)–O(5)	105.7(3)	O(3) ^v –K(2)–O(4) ^v	49.06(18)
K(2) ^v –O(3),O(3) ^v	3.240(16)	O(1) ^{iv} –K(2)–O(1) ^{xviii}	127.0(5)	O(4) ^v –K(2)–O(3) ⁱ	91.0(3)
		O(1) ^{iv} –K(2)–O(3)	53.2(2)	O(4) ^v –K(2)–O(1) ^{xviii}	44.75(17)
		O(1) ^{iv} –K(2)–O(4) ^v	103.8(3)	O(5)–K(2)–O(3) ^v	156.9(6)
		O(1) ^{iv} –K(2)–O(3) ^{vi}	142.2(6)	O(5)–K(2)–O(4) ^v	143.3(6)
		O(1) ^{xviii} –K(2)–O(3) ^{vi}	48.3(2)	O(5)–K(2)–O(1) ^{xviii}	99.2(5)
		O(3)–K(2)–O(4) ^v	156.7(4)	O(5)–K(2)–O(3) ^{vi}	52.3(2)

Примітка. Операції симетрії, що призводять до генерації еквівалентних атомів:

- (i) 1-y, x-y, z; (ii) 5/3-x, 4/3-x+y, 1/3-z; (iii) 1/3+x-y, 2/3-y, 2/3-z; (iv) 1-x+y, 1-x, z; (v) x-y, -y, -z; (vi) 2/3+y, -2/3+x, 1/3-z; (vii) 4/3-y, -1/3+x-y, -1/3+z; (viii) 1/3+x-y, 2/3-y, -1/3-z; (ix) 1/3+y, -1/3+x, -1/3-z; (x) 4/3-x, 2/3-x+y, -1/3-z; (xi) 4/3-x+y, 5/3-x, -1/3+z; (xii) -2/3+x, -1/3+y, -1/3+z; (xiii) 5/3-x+y, 4/3-x, 1/3+z; (xiv) 2-x, 1-x+y, -z; (xv) 2/3+x, 1/3+y, 1/3+z; (xvi) 2/3+x-y, 1/3-y, 1/3-z; (xvii) 2-x+y, 1-x, z; (xviii) 5/3-x, 1/3-x+y, 1/3-z; (xix) 2/3-y, -2/3+x-y, 1/3+z; (xx) 4/3-x+y, 2/3-x, -1/3+z.

Таблиця 5.7

Основні довжини зв'язків (Å) та валентні кути (°) в координаційних поліедрах складного фосфату $\text{Na}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$.

Зв'язок		Кут			
TaO₆ октаедри					
Ta(1)–O(1)	2.105(3)	O(1)–Ta(1)–O(2)	93.78(8)	O(2)–Ta(1)–O(5) ⁱ	95.41(15)
Ta(1),Ta(1) ^{viii} –O(2)	1.9440(11)	O(1)–Ta(1)–O(3) ⁱⁱ	85.97(12)	O(3) ⁱⁱ –Ta(1)–O(4)	89.39(13)
Ta(1),Ta(1) ^{ix} –O(3),O(3) ⁱⁱ	2.068(3)	O(1)–Ta(1)–O(4)	171.49(9)	O(3) ⁱⁱ –Ta(1)–O(5) ⁱ	170.45(12)
Ta(1),Ta(1) ^x –O(4)	1.8957(2)	O(1)–Ta(1)–O(5)	85.27(12)	O(3) ⁱⁱ –Ta(1)–O(5)	82.85(13)
Ta(1)–O(5)	2.005(3)	O(1)–Ta(1)–O(5) ⁱ	84.65(12)	O(4)–Ta(1)–O(5)	87.07(11)
Ta(1),Ta(1) ^{vii} –O(5),O(5) ⁱ	1.868(3)	O(2)–Ta(1)–O(3) ⁱⁱ	86.98(16)	O(4)–Ta(1)–O(5) ⁱ	99.69(14)
		O(2)–Ta(1)–O(4)	93.09(10)	O(5)–Ta(1)–O(5) ⁱ	94.59(18)
		O(2)–Ta(1)–O(5)	169.83(17)		
PO₄ тетраедри					
P(1)–O(1),O(1) ^{vi}	1.533(3)	O(1)–P(1)–O(1) ^{vi}	106.6(2)	O(1),O(1) ^{vi} –P(1)–O(3),O(3) ^{vi}	109.88(16)×2
P(1)–O(3),O(3) ^{vi}	1.529(3)	O(1),O(1) ^{vi} –P(1)–O(3),O(3) ^{vi}	108.46(17)×2	O(3)–P(1)–O(3) ^{vi}	113.4(3)
M^IO_x поліедри, де M^I = Na, K					
Na(1)–O(1),O(1) ^{i,vi,vii,iv,xii}	2.455(3)	O(1),O(1) ^{iv} –Na(1)– O(1) ^{vi,vii,xii}	141.55(15)×3	O(3),O(5) ^{ix} –K(1)– O(2) ^{xiv} ,O(5) ^{xv}	105.7(3)×2
K(1),K(1) ^{iv} –O(1),O(1) ^{iv}	3.269(8)	O(1),O(1) ^{iv} –Na(1)– O(1) ^{iv,vii,xii}	115.12(15)×3	O(3)–K(1)–O(1) ^{iv}	101.3(2)
K(1),K(1) ^{iii,v} –O(2),O(2) ^{xiv}	3.063(10)	O(1),O(1) ^{iv,xii} –Na(1)– O(1) ^{i,iv,vi,vii,xii}	98.38(8)×6	O(2) ^{xiv} –K(1)–O(3) ^{iv}	99.5(4)
K(1)–O(3)	2.98(1)	O(1),O(1) ^{ix,xii} –Na(1)– O(1) ^{iv,vi,vii}	60.06(13)×3	O(5) ^{vi} –K(1)–O(3) ^{iv}	92.3(2)
K(1),K(1) ^{iv} –O(3),O(3) ^{iv}	3.245(11)	O(2) ^{xiv} –K(1)–O(5) ^{vi}	158.2(4)	O(1) ^{iv} –K(1)–O(5) ^{xv}	91.7(3)
K(1),K(1) ⁱⁱ –O(5),O(5) ^{ix}	3.016(9)	O(5) ^{ix} –K(1)–O(1) ^{iv}	154.3(3)	O(3)–K(1)–O(5) ^{vi}	82.0(3)
K(1),K(1) ^{vii} –O(5),O(5) ^{vi}	3.229(12)	O(2) ^{xiv} –K(1)–O(1) ^{iv}	144.0(4)	O(5) ^{ix} –K(1)–O(2) ^{xiv}	55.27(16)
K(1),K(1) ^{xi} –O(5),O(5) ^{xv}	3.301(13)	O(5) ^{ix} –K(1)–O(3) ^{iv}	141.8(5)	O(3)–K(1)–O(5) ^{ix}	53.42(19)
		O(3)–K(1)–O(5) ^{xv}	140.6(5)	O(2) ^{xiv} –K(1)–O(5) ^{xv}	52.44(19)
		O(5) ^{vi} –K(1)–O(5) ^{xv}	131.4(3)	O(5) ^{vi} –K(1)–O(1) ^{iv}	48.73(15)
		O(3)–K(1)–O(3) ^{iv}	124.4(3)	O(3) ^{iv} –K(1)–O(5) ^{xv}	48.62(19)
		O(5) ^{ix} –K(1)–O(5) ^{vi}	121.8(4)	O(3) ^{iv} –K(1)–O(1) ^{iv}	44.84(14)

Примітка. Операції симетрії, що призводять до генерації еквівалентних атомів:

- (i) $-y+1, x-y, z$; (ii) $-y+4/3, x-y+2/3, z-1/3$; (iii) $-x+4/3, -x+y+2/3, -z+5/3$; (iv) $x-y+1/3, -y+2/3, -z+5/3$; (v) $-x+y+1, -x+1, z$; (vi) $y+1/3, x-1/3, -z+5/3$; (vii) $-x+y+2/3, -x+4/3, z+1/3$; (viii) $-y+2/3, x-y+1/3, z+1/3$; (ix) $y-1/3, x-2/3, -z+4/3$; (x) $-x+4/3, -x+y+2/3, -z+2/3$.

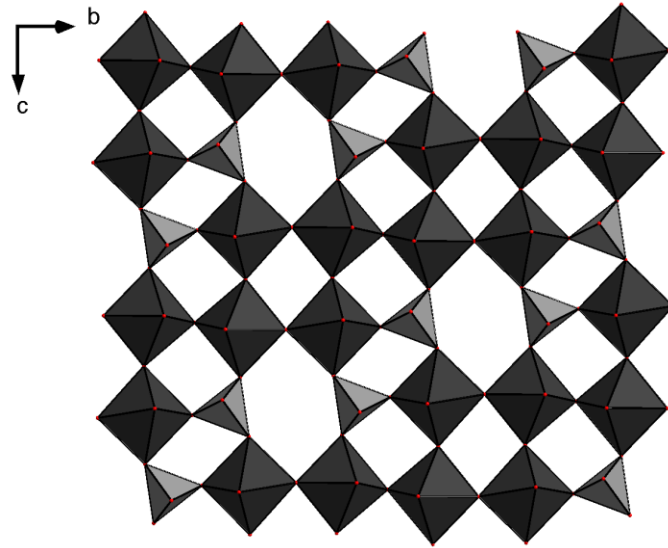


Рис. 5.6. Проекція двовимірної мереживної сітки в площині (bc) , зі структурою характерною для МФВБ_Г. Світло-сірим кольором позначено тетраедри PO_4 , темно-сірим – октаедри TaO_6 .

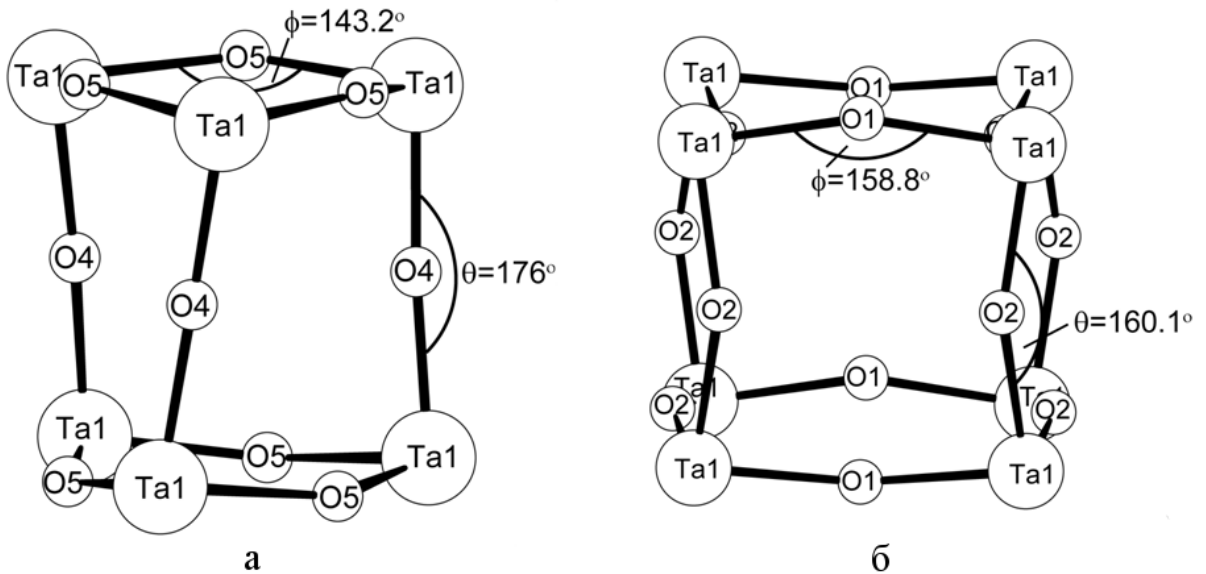


Рис. 5.7. Схематичне зображення фрагментів $[Ta_6O_6]$ (а) та $[Ta_8O_8]$ (б), що відповідають $Na_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$ та $NaTaO_3$.

Схожі будівельні блоки характерні для сполук сімейства перовскітів, наприклад, в $NaTaO_3$ [209] в блоках $[Ta_8O_{36}]$ можна побачити тетрагональні призми $[Ta_8O_8]$ (рис. 5.7б). Однак для цих призм кутове викривлення зв'язків Ta–O–Ta в основі (φ) та ребрах (θ) суттєво відрізняються (143.2 проти 158.8° і 176 проти 160.1°), що вказує на різний ступінь деформації.

Такі особливості сполучення елементів структури приводять до утворення відкритого типу каркасу, де розташовуються атоми лужних металів двох видів. Позиції M' (3b) містяться в порожнинах $[\text{Ta}_6\text{P}_3\text{O}_{36}]$, які формуються в результаті об'єднання вершинами штабів $[6\text{TaO}_6 + 3\text{PO}_4]$ (рис. 5.8а). Шість контактів $M'\cdots\text{O}$ (2.455–2.513 Å), що сполучають лужний метал з трьома тетраедрами PO_4 , утворюють викривлену трикутну призму. Порожнини, в яких розташовані катіони M' обертаються навколо осі третього порядку гексагональних тунелів в протилежному напрямку до власного обертання його складових, колон $[\text{Ta}_6\text{P}_3\text{O}_{33}]_\infty$. Атоми лужного металу в позиціях M'' (18f) займають шестистінні канали, утворені колонками з чотирьох октаєдрів TaO_6 та двох тетраєдрів PO_4 (рис. 5.8б). Відстані між $M''\cdots\text{O}$ для M'' лежать в межах 2.980–3.340 Å.

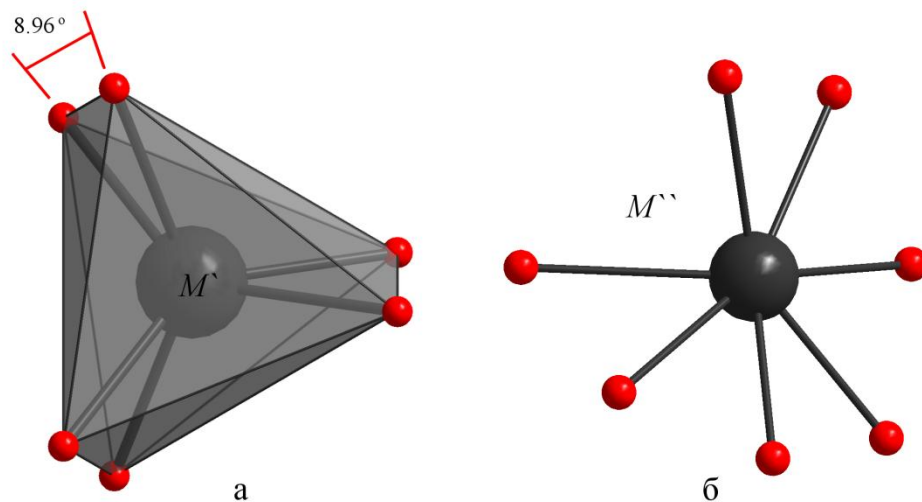
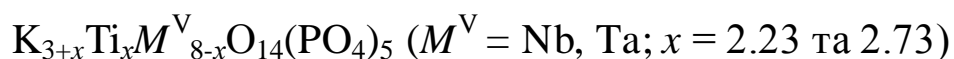


Рис. 5.8. Кисневе оточення атомів лужних металів: (а) – позиції M' (3b), (б) – позиції M'' (18f) в гексагональних тунелях.

На відміну від $\text{K}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ у $\text{Na}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ заповнення кристалографічних позицій в катіонній підґратці відбувається вибірково залежно від йонних радіусів лужних металів. Атоми натрію займають позиції M' у викривлених трикутних призмах з відстанню між протилежними гранями основи рівній ~ 2.39 Å, а шість контактів $\text{Na}\cdots\text{O}$ дорівнюють ~ 2.455 Å. Варто відмітити, що ці експериментальні дані близькі до типових значень

розподілу довжин контактів $\text{Na}\cdots\text{O}$, тоді як перший максимум для $\text{K}\cdots\text{O}$ спостерігається при $\sim 2.80 \text{ \AA}$ [210]. Ця різниця є вірогідною причиною входження атомів натрію саме в позиції $3b$. Атоми калію контактують з сімома атомами кисню ($2.980\text{--}3.301 \text{ \AA}$). Еквівалентний параметр зсуву стиснутих поліедрів KO_7 ($0.165(8) \text{ \AA}^2$) вказує на те, що атоми калію за кімнатної температури перебувають в динамічному розупорядкуванні. Усі спроби уточнення структури з розділенням позицій калію призводять до неоднозначності визначення правильних координат окремих позицій.

5.3. Дослідження будови складних фосфатів $\text{K}_3\text{Ta}_8\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$ та



За даними порошкової рентгенографії (розділ 3 та 4), фосфати $\text{K}_3\text{Ta}_8\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$ та $\text{K}_{3+x}\text{Ti}_x\text{M}^{\text{V}}_{8-x}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$ ($\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}; x = 2.23 \text{ та } 2.73$) є ізоструктурними і належать до моноклінної сингонії (пр. гр. $P2/n$). Для з'ясування особливостей їх будови було проведено рентгеноструктурні дослідження монокристалів цих сполук. Результати і умови проведення рентгеноструктурних експериментів, отримані параметри елементарних комірок та кінцеві фактори збіжності структурних розрахунків наведено у таблиці 5.8. Структури вирішували прямими методами з використанням пакетів програм SHELXS-97 та SHELXL-97 [203], положення атомів кисню та калію визначали з різницевого синтезу Фур'є. Уточнення структури здійснювали з допомогою програми JANA-2006 [211].

Сполуки $\text{K}_3\text{Ta}_8\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$, $\text{K}_{5.67}\text{Ti}_{2.73}\text{Nb}_{5.27}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$ та $\text{K}_{5.24}\text{Ti}_{2.23}\text{Ta}_{5.77}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$ ізоструктурні до α -модифікації $\text{K}_{5-x}\text{Nb}_8\text{P}_5\text{O}_{34}$ [107] і належать до групи фосфатів з будовою змішаних вольфрамових бронз (ЗВБ). Для фосфату $\text{K}_{5-x}\text{Nb}_8\text{P}_5\text{O}_{34}$ характерне самочинне відновлення ніобію (V) до ніобію (IV) [98], що пов'язано з утворенням спряжених елементів кристалічного каркасу здатних делокалізувати неспарений електрон шляхом його усупільнення. Присутність змішано-валентних пар Nb(IV)/Nb(V) у

Дані кристалографічних досліджень і уточнення структури фосфатів

 $K_3Ta_8O_{14}(PO_4)_5$ та $K_{3+x}Ti_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$ ($M^V = Nb, Ta; x = 2.23$ та 2.73)

Емпірична формула	$K_3Ta_8O_{14}(PO_4)_5$	$K_{5.67}Ti_{2.73}Nb_{5.27}O_{14}(PO_4)_5$	$K_{5.24}Ti_{2.23}Ta_{5.77}O_{14}(PO_4)_5$
M_r	2341.95	1541.13	2054.3
T (°C)	20(2)	20(2)	20(2)
Сингонія	моноклінна	моноклінна	моноклінна
Просторова група (№)	$P2/n$ (13)	$P2/n$ (13)	$P2/n$ (13)
a (Å)	13.8436(5)	13.7979(5)	13.7808(2)
b (Å)	6.4099(2)	6.4133(2)	6.4206(1)
c (Å)	16.9552(6)	16.8994(4)	16.8996(2)
β (°)	96.965(3)	96.667(3)	97.012(1)
V (Å ³)	1493.44(9)	1485.32(8)	1484.11(4)
Z	2	2	2
ρ_{calc} (г/см ³)	5.208	3.446	4.597
Форма	ромб. призми	ромб. призми	ромб. призми
Колір	безбарвний	червоний	червоний
Розміри (мм×мм×мм)	0.10×0.10×0.10	0.2×0.2×0.03	0.1×0.05×0.05
Дифрактометр	Xcalibur Sapphire3	Xcalibur Sapphire3	Xcalibur Sapphire3
Довжина хвилі (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Монохроматор	графіт	графіт	графіт
Метод зйомки	ω скан.	ω скан.	ω скан.
Коеф. абсорбції μ (mm ⁻¹)	30.266	3.85	22.869
Поправка на абсорбцію	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Загальна кількість рефл.	23238	26790	21555
Унікальних рефл.	4763	12281	4322
Зареєстрованих рефл.	3345	6506	3366
R_{int}/R_{sigma}	0.0474	0.1032	0.0424
Θ_{max} (°)	31.00	45.73	40.98
$\langle h \rangle$	-19 → 20	-27 → 21	-19 → 19
$\langle k \rangle$	-9 → 9	-12 → 12	-9 → 9
$\langle l \rangle$	-24 → 24	-33 → 33	-23 → 23
$F(000)$	2052	1460.2	1832.0
Вирішення та уточнення	програми SHELXS-97 та SHELXL-97 [203]		
Метод вирішення	прямий	прямий	прямий
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.031	0.042	0.0195
R_1 (всі дані)	0.050	0.1085	0.0339
wR_2	0.069	0.079	0.029
S(GooF)	1.029	1.380	0.880
Кількість параметрів	242	360	279
$(\Delta\rho)_{max, min}$ (e Å ⁻³)	2.415 i -1.889	1.79 i -2.11	0.790 i -1.251

Примітка. $R_1 = \Sigma \|F_o\| - \|F_c\| / \|F_o\|$; $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, для $K_5Ta_8P_5O_{34}$ $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0301P)^2]$, для $K_{5.67}Ti_{2.73}Nb_{5.27}P_5O_{34}$ $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0004P)^2]$, для $K_{5.24}Ti_{2.23}Ta_{5.77}P_5O_{34}$ $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0096P)^2]$, де $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$.

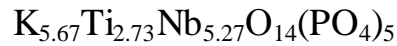
Основи довжини зв'язків (Å) в координаційних поліедрах $K_3Ta_8O_{14}(PO_4)_5$

TaO ₆ октаедри					
Ta(1)–O(2)	2.019(6)	Ta(2)–O(9)	1.991(6)	Ta(3)–O(17)	2.066(6)
Ta(1)–O(5)	1.898(5)	Ta(2)–O(11)	1.932(6)	Ta(3)–O(14)	2.110(6)
Ta(1)–O(7)	2.050(6)	Ta(2)–O(12)	2.034(5)	Ta(4)–O(1)	1.977(6)
Ta(1),Ta(1) ^{viii} – O(11),O(11) ^{xiv}	1.943(6)	Ta(2)–O(13)	1.891(6)	Ta(4)–O(3)	1.967(6)
Ta(1),Ta(1) ^{viii} –O(16) ^{xiv}	2.071(6)	Ta(3)–O(1)	1.908(6)	Ta(4)–O(5)	2.007(6)
Ta(1),Ta(1) ^x –O(18)	1.917(15)	Ta(3)–O(2)	1.898(6)	Ta(4),Ta(4) ⁱ –O(8)	1.9109(3)
Ta(2),Ta(2) ^{iv} –O(4),O(4) ^{iv}	1.994(6)	Ta(3)–O(4)	1.895(6)	Ta(4),Ta(4) ⁱ –O(13),O(13) ⁱ	1.950(6)
Ta(2)–O(6)	2.005(5)	Ta(3)–O(10)	2.086(6)	Ta(4)–O(15)	2.012(6)
PO ₄ тетраедри					
P(1)–O(12),O(12) ^{iv}	1.531(6)	P(2)–O(7)	1.508(6)	P(3),P(3) ^v –O(6),O(6) ⁱⁱⁱ ,O(16)	1.519(6)
P(1)–O(14),O(14) ^{iv}	1.542(6)	P(2)–O(15),O(9)	1.530(7)	P(3),P(3) ^{vii} –O(10),O(10) ^{xii}	1.524(6)
P(2),P(2) ⁱⁱⁱ – O(3),O(3) ^v	1.498(7)	P(2)–O(17)	1.527(6)		
KO _x поліедри					
K(1)–O(2)	3.046(7)	K(2),K(2) ⁱⁱⁱ –O(5),O(5) ^{v,xv}	2.937(6)	K(3),K(3) ^{vi} –O(15),O(15) ^{vi}	3.413(11)
K(1),K(1) ⁱⁱ –O(2),O(2) ⁱⁱ	3.186(7)	K(2)–O(7),O(7) ^x	2.825(6)	K(3),K(3) ^{vi} –O(17),O(17) ^{vi}	2.830(11)
K(1)–O(4)	3.014(6)	K(2),K(2) ^{vi} – O(11),O(11) ^{vi,xvi}	3.043(6)	K(4),K(4) ⁱ –O(1),O(1) ⁱ	3.391(10)
K(1)–O(5)	3.422(7)	K(2),K(2) ⁱ – O(16),O(16) ^{i,xiv}	3.091(6)	K(4),K(4) ⁱ –O(3),O(3) ⁱ	3.212(9)
K(1),K(1) ^v –O(7),O(7) ⁱⁱⁱ	3.104(7)	K(2)–O(18)	2.856(9)	K(4),K(4) ⁱ –O(9),O(9) ⁱ	2.757(8)
K(1),K(1) ⁱⁱ – O(10),O(10) ⁱⁱ	3.329(7)	K(3),K(3) ⁱⁱⁱ –O(3),O(3) ^v	3.083(14)	K(4),K(4) ⁱ –O(12),O(12) ⁱ	2.905(10)
K(1),K(1) ^v – O(10),O(10) ⁱⁱⁱ	2.791(7)	K(3),K(3) ^{vi} –O(6),O(6) ^{vi}	2.875(12)	K(4),K(4) ⁱ –O(13),O(13) ⁱ	3.018(8)
K(1),K(1) ^{viii} – O(11),O(11) ^{xiv}	3.307(7)	K(3),K(3) ⁱ –O(9),O(9) ⁱ	2.878(11)	K(4),K(4) ^{vi} –O(14),O(14) ^{vi}	3.065(9)
K(1),K(1) ^{ix} – O(16),O(16) ^{xiii}	2.930(6)	K(3),K(3) ^{vi} –O(14),O(14) ^{vi}	2.881(11)	K(4)–O(15)	3.027(9)
K(1),K(1) ^v – O(17),O(17) ⁱⁱⁱ	3.153(7)	K(3)–O(15)	2.729(11)	K(4),K(4) ^{vi} –O(17),O(17) ^{vi}	2.659(8)

Примітка. Операції симетрії, що призводять до генерації еквівалентних атомів:

(i) -x, -y, 1-z; (ii) 1-x, -y, 1-z; (iii) x, -1+y, z; (iv) 0.5-x, y, 1.5-z; (v) x, 1+y, z; (vi) -x, 1-y, 1-z; (vii) 0.5-x, 1+y, 1.5-z; (viii) -0.5+x, -y, 0.5+z; (ix) -0.5+x, -1-y, 0.5+z; (x) 0.5-x, y, 0.5-z; (xi) 0.5+x, 1-y, 0.5+z; (xii) 0.5-x, -1+y, 1.5-z; (xiii) 0.5+x, -1-y, -0.5+z; (xiv) 0.5+x, -y, -0.5+z; (xv) 0.5-x, 1+y, 0.5-z; (xvi) 0.5+x, 1-y, -0.5+z.

Основні довжини зв'язків (Å) в координаційних поліедрах

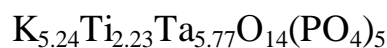


МО ₆ октаедри, де М = Ti/Nb					
M(1)–O(1)	1.8711(17)	M(2)–O(3)	2.1243(17)	M(3)–O(15)	1.8320(16)
M(1)–O(4)	2.1536(16)	M(2)–O(5)	1.8960(16)	M(3)–O(17)	2.0334(15)
M(1)–O(7)	2.1402(17)	M(2)–O(11)	2.1053(16)	M(4)–O(2)	2.0228(16)
M(1)–O(9)	1.8240(16)	M(2)–O(18)	1.8929(6)	M(4)–O(10)	1.9718(15)
M(1)–O(10)	1.8884(15)	M(3)–O(5)	1.9066(17)	M(4)–O(12)	1.8881(6)
M(1)–O(13)	2.1231(16)	M(3)–O(6)	2.0048(16)	M(4)–O(14)	2.0200(16)
M(2)–O(1)	2.0396(15)	M(3)–O(8)	2.0072(16)	M(4)–O(15) ^{xiii}	1.9579(15)
M(2)–O(2)	1.8431(16)	M(3)–O(9) ⁱⁱⁱ	2.0684(16)	M(4)–O(16)	1.9704(16)
РО ₄ тетраедри					
P(1)–O(3)	1.5227(17)	P(2)–O(7),O(7) ⁱⁱ	1.5350(17)	P(3)–O(8) ^v	1.5382(17)
P(1)–O(4)	1.5296(15)	P(2)–O(17) ^{iii,iv}	1.5386(15)	P(3)–O(11) ^v	1.5232(16)
P(1)–O(14)	1.5390(16)	P(3)–O(6)	1.5384(16)	P(3)–O(13) ⁱⁱⁱ	1.5275(16)
P(1)–O(16) ⁱ	1.5254(16)				
КО _x поліедри					
K(1)–O(2) ^{iii,vi}	2.9659(17)	K(4)–O(15) ^v	3.105(5)	K(7)–O(15) ^v	2.969(5)
K(1)–O(3) ^{vii,viii}	2.7450(17)	K(4)–O(16) ^x	3.305(5)	K(7)–O(16) ^x	3.172(5)
K(1)–O(5) ^{iii,vi}	3.0832(16)	K(4)–O(17) ^v	3.161(6)	K(7)–O(17) ^v	2.812(5)
K(1)–O(11) ^{vii,viii}	3.0281(16)	K(5)–O(4) ^{ix}	2.667(3)	K(8)–O(4) ^{ix}	2.784(4)
K(1)–O(18) ^{vii}	2.889(3)	K(5)–O(7) ^{ix}	2.734(3)	K(8)–O(6)	2.860(5)
K(2)–O(1)	3.1435(16)	K(5)–O(8) ^{xii}	2.843(3)	K(8)–O(7) ^{ix}	2.852(4)
K(2)–O(1) ⁱⁱⁱ	3.0825(18)	K(5)–O(9) ^x	2.988(3)	K(8)–O(8) ^v	2.791(5)
K(2)–O(3) ^{vii}	3.1239(17)	K(5)–O(10) ^x	3.083(3)	K(8)–O(14) ^{xi}	2.725(4)
K(2)–O(4) ^{vii}	3.1460(18)	K(5)–O(13) ^{ix}	3.077(3)	K(8)–O(16) ^{xiii}	3.158(4)
K(2)–O(5) ⁱⁱⁱ	3.2798(18)	K(5)–O(17) ^v	2.637(3)	K(9)–O(4) ^{ix}	2.895(4)
K(2)–O(9) ⁱⁱⁱ	3.0352(18)	K(5)–O(17) ^{xii}	2.775(3)	K(9)–O(6)	2.765(4)
K(2)–O(11) ^{vii}	2.9187(19)	K(6)–O(4) ^{ix}	2.886(5)	K(9)–O(7) ^{ix}	2.779(4)
K(2)–O(13)	3.2162(18)	K(6)–O(6)	2.693(6)	K(9)–O(10) ^{ix}	3.119(4)
K(2)–O(13) ^{vii}	2.7853(18)	K(6)–O(7) ^{ix}	2.820(5)	K(9)–O(12) ^{xiii}	3.007(4)
K(3)–O(4) ^{ix}	2.579(17)	K(6)–O(8) ^v	3.141(6)	K(9)–O(14) ^{xi}	3.042(4)
K(3)–O(7) ^{ix}	2.732(17)	K(6)–O(14) ^{xi}	2.817(5)	K(9)–O(14) ^{ix}	2.976(4)
K(3)–O(8) ^v	2.858(17)	K(6)–O(14) ^{ix}	3.180(6)	K(9)–O(15)	2.883(4)
K(3)–O(10) ^x	3.200(17)	K(6)–O(15)	3.198(6)	K(9)–O(16) ^{xiii}	2.602(4)
K(3)–O(17) ^v	2.562(17)	K(6)–O(16) ^{xiii}	2.748(5)	K(9)–O(17)	3.146(4)
K(4)–O(4) ^{ix}	2.690(5)	K(7)–O(4) ^{ix}	2.649(5)	K(10)–O(4) ^{ix}	2.623(10)
K(4)–O(6)	3.274(6)	K(7)–O(7) ^{ix}	3.119(5)	K(10)–O(7) ^{ix}	2.816(10)
K(4)–O(7) ^{ix}	2.959(5)	K(7)–O(8) ^v	2.732(5)	K(10)–O(8) ^v	2.655(10)
K(4)–O(8) ^v	2.636(5)	K(7)–O(10) ^x	3.254(5)	K(10)–O(15) ^v	3.206(10)
K(4)–O(14) ^{xi}	2.866(5)	K(7)–O(14) ^{xi}	3.044(4)	K(10)–O(17) ^v	2.750(11)

Примітка. Операції симетрії, що призводять до генерації еквівалентних атомів:

(i) $x, -1+y, z$; (ii) $1.5-x, y, 0.5-z$; (iii) $1-x, 1-y, 1-z$; (iv) $0.5+x, 1-y, -0.5+z$; (v) $x, 1+y, z$; (vi) $-0.5+x, 1-y, -0.5+z$; (vii) $1-x, -y, 1-z$; (viii) $-0.5+x, -y, -0.5+z$; (ix) $-0.5+x, 1-y, 0.5+z$; (x) $-0.5+x, 2-y, 0.5+z$; (xi) $1.5-x, 1+y, 1.5-z$; (xii) $0.5-x, 1+y, 1.5-z$; (xiii) $1.5-x, y, 1.5-z$.

Основі довжини зв'язків (Å) в координаційних поліедрах



МО ₆ октаедри, де M = Ti/Ta					
M(1)–O(4)	1.867(3)	M(2)–O(10)	2.108(3)	M(3)–O(6)	2.024(3)
M(1)–O(9)	1.903(3)	M(2)–O(7)	2.114(2)	M(4)–O(16) ^{vi}	1.867(2)
M(1)–O(18)	1.9058(8)	M(2)–O(11)	2.115(3)	M(4)–O(9) ^{xi}	1.913(3)
M(1)–O(2)	2.012(2)	M(3)–O(13)	1.8981(2)	M(4)–O(1)	2.003(3)
M(1)–O(17)	2.091(3)	M(3)–O(16)	1.931(2)	M(4)–O(8)	2.008(3)
M(1)–O(5)	2.118(3)	M(3)–O(3)	1.969(3)	M(4)–O(12) ^{viii}	2.012(2)
M(2)–O(12)	1.846(3)	M(3)–O(15)	1.974(3)	M(4)–O(14)	2.028(3)
M(2)–O(2),O(15)	1.886(3)	M(3)–O(4)	2.011(3)		
PO ₄ тетраедри					
P(1)–O(17) ^{xii}	1.525(3)	P(1)–O(1)	1.538(3)	P(2)–O(11)	1.532(3)
P(1)–O(10) ^{viii}	1.526(3)	P(2)–O(5)	1.522(3)	P(3)–O(7),O(7) ^{viii}	1.537(3)
P(1)–O(6),O(8) ⁱⁱ	1.534(3)	P(2)–O(3) ⁱⁱ	1.529(3)	P(3)–O(14),O(14) ^{viii}	1.537(3)
КО _x поліедри					
K(1)–O(5),O(5) ⁱ	2.756(3)	K(3A'),K(3A') ^{vi} – O(16),O(16) ^{vi}	2.960(16)	K(3B),K(3B) ^{iv} – O(15),O(15) ⁱⁱ	3.26(3)
K(1)–O(18)	2.872(4)	K(3A'),K(3A') ^{vii} – O(6),O(6) ^{vii}	3.010(14)	K(3B),K(3B) ^{iv} – O(3),O(3) ⁱⁱ	3.41(3)
K(1),K(1) ^{iv} –O(4) ^{ii,iii}	2.945(3)	K(3A')–O(6)	3.016(14)	K(3C')–O(11)	2.639(8)
K(1)–O(17),O(17) ⁱ	3.053(3)	K(3A'),K(3A') ^{vi} –O(13)	3.090(15)	K(3C'),K(3C') ^{iv} – O(8),O(8) ⁱⁱ	2.737(9)
K(1),K(1) ^{iv} –O(9),O(9) ^{ii,iii}	3.058(3)	K(3A')–O(15)	3.165(14)	K(3C'),K(3C') ^{iv} – O(14),O(14) ⁱⁱ	2.847(9)
K(2)–O(10)	2.793(3)	K(3A),K(3A) ^{iv} – O(14),O(14) ⁱⁱ	2.634(11)	K(3C'),K(3C') ^{vii} – O(16),O(16) ^{vii}	3.016(8)
K(2)–O(17)	2.941(3)	K(3A)–O(11)	2.651(10)	K(3C'),K(3C') ^{vii} – O(6),O(6) ^{vii}	3.031(8)
K(2),K(2) ^{iv} –O(12),O(12) ⁱⁱ	3.005(3)	K(3A),K(3A) ^x – O(14),O(14) ^{ix}	2.784(10)	K(3C')–O(7)	3.061(9)
K(2),K(2) ^{iv} –O(2),O(2) ⁱⁱ	3.071(3)	K(3A)–O(7)	2.796(11)	K(3C'),K(3C') ^{iv} – O(3),O(3) ⁱⁱ	3.208(10)
K(2),K(2) ^v –O(2),O(2) ^v	3.124(3)	K(3A),K(3A) ^x – O(8),O(8) ^{ix}	2.888(12)	K(3C'),K(3C') ^{iv} – O(15),O(15) ⁱⁱ	3.331(12)
K(2)–O(5)	3.173(3)	K(3A),K(3A) ^{iv} – O(12),O(12) ⁱⁱ	2.981(13)	K(3C') ^{iv} ,K(3C') ^{vii} –O(13)	3.425(9)
K(2)–O(11)	3.205(3)	K(3A),K(3A) ^{iv} – O(15),O(15) ⁱⁱ	3.025(12)	K(3C),K(3C) ^{vii} – O(6),O(6) ^{vii}	2.730(7)
K(2),K(2) ^v –O(10),O(10) ^v	3.253(3)	K(3A)–O(10)	3.068(12)	K(3C)–O(11)	2.778(8)
K(2),K(2) ^{iv} –O(9),O(9) ⁱⁱ	3.275(3)	K(3B)–O(11)	2.63(3)	K(3C),K(3C) ^{iv} – O(8),O(8) ⁱⁱ	2.795(11)
K(3A'),K(3A') ^{vi} – O(3),O(3) ^{vi}	2.646(13)	K(3B),K(3B) ^{iv} – O(14),O(14) ⁱⁱ	2.63(2)	K(3C)–O(7)	2.827(8)
K(3A')–O(7)	2.732(13)	K(3B),K(3B) ^{iv} – O(8),O(8) ⁱⁱ	2.74(3)	K(3C)–O(1)	2.862(12)
K(3A')–O(1)	2.794(14)	K(3B)–O(7)	2.90(2)	K(3C),K(3C) ^{vi} –O(3) ^{vi}	3.170(17)
K(3A')–O(11)	2.825(14)	K(3B),K(3B) ^{vii} – O(16),O(16) ^{vii}	3.18(3)		

Примітка. Операції симетрії, що призводять до генерації еквівалентних атомів:

- (i) 1/2-x, y, 1/2-z; (ii) x, 1+y, z; (iii) 1/2-x, 1+y, 1/2-z; (iv) x, -1+y, z; (v) 1-x, 1-y, 1-z; (vi) -x, -y, 1-z; (vii) -x, 1-y, 1-z; (viii) 1/2-x, y, 3/2-z; (ix) 1/2-x, 1+y, 3/2-z; (x) 1/2-x, -1+y, 3/2-z; (xi) -1/2+x, -y, 1/2+z; (xii) -1/2+x, 1-y, 1/2+z.

складі фосфату викликає нестехіометричність складу катіонної підґратки. У випадку $K_5Zr_2Nb_6P_5O_{34}$ [113] було виявлено, що атоми цирконію (IV) ізоморфно ізвалентно заміщують ніобій (IV) в окремих кристалографічних позиціях аніонної підґратки. З цієї точки зору неочікуваними виявились результати структурного дослідження будови твердих розчинів $K_{2.47}Ti_{1.15}Nb_{2.85}P_{2.5}O_{17}$ [114] та $K_{2.92}Ti_{1.42}Nb_{2.58}P_{2.5}O_{17}$ [115]. В обох випадках Ti(IV) і Nb(V) статистично розупорядковані по чотирьох кристалографічно незалежних позиціях (4g) з різною заселеністю. Залишкову електронну густину інтерпретували як ангармонічні теплові коливання атомів титану (IV), ніобію (V) і калію. Модифікація моделі розупорядкування в катіонній підґратці дала змогу виявити чотири пов'язаних позиції калію: K(3) (4g), K(4) (4g), K(5) (4g) і K(6) (4g).

Подібна ситуація спостерігається і в досліджуваних сполук. Атоми перехідних металів локалізовані у чотирьох кристалографічно незалежних позиціях 4g. Фосфор перебуває у двох позиціях 4g та одній 2f, а атоми кисню мають 18 кристалографічних позицій (4g, 2d і 2e). Кількість кристалографічно відмінних позицій калію (4g і 2e) при переході від $K_3Ta_8O_{14}(PO_4)_5$ до $K_{5.24}Ti_{2.23}Ta_{5.77}O_{14}(PO_4)_5$ та $K_{5.67}Ti_{2.73}Nb_{5.27}O_{14}(PO_4)_5$ збільшуються з чотирьох до семи і десяти, відповідно. Знайдені координати та теплові параметри атомів наведено у додатку А, а довжини зв'язків в поліедрах досліджених сполук – у табл. 5.9–5.11.

На рис. 5.9 графічно представлена структура складних фосфатів $K_3Ta_8O_{14}(PO_4)_5$ та $K_{3+x}Ti_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$ ($M^V = Nb, Ta$; $x = 2.23$ та 2.73). Шість октаєдрів сполучаються через спільні кисневі вершини у гексагональні “кільця”. Такі “кільця” присутні у сполуках типу ReO_3 -II (BT-модифікація) у вигляді колон $[ReO_6]_{\infty}$, тоді як у даних сполуках вони лежать у площинах паралельних ($\sim 4,3^\circ$) до (110) та (-110) і є взаємооберненими ($\sim 58,2^\circ$). Кожні чотири “кільця” з'єднуються біоктаєдрами $[M_2O_{11}]$ ($M = Ta(V), Ti(IV)/Nb(V)$ або $Ti(IV)/Ta(V)$ для відповідних сполук) у двовимірну мереживну сітку. Окремі тетраедри PO_4 (2f), в результаті апікального сполучення з двома

сусідніми октаедрами MO_6 об'єднують два сусідніх кільця, формуючи псевдо-шаруваті фрагменти, які розташовуються перпендикулярно напрямку $[010]$. Тривимірна структура утворюється в результаті вершинного поєднання псевдо-шарів тетраедрами PO_4 .

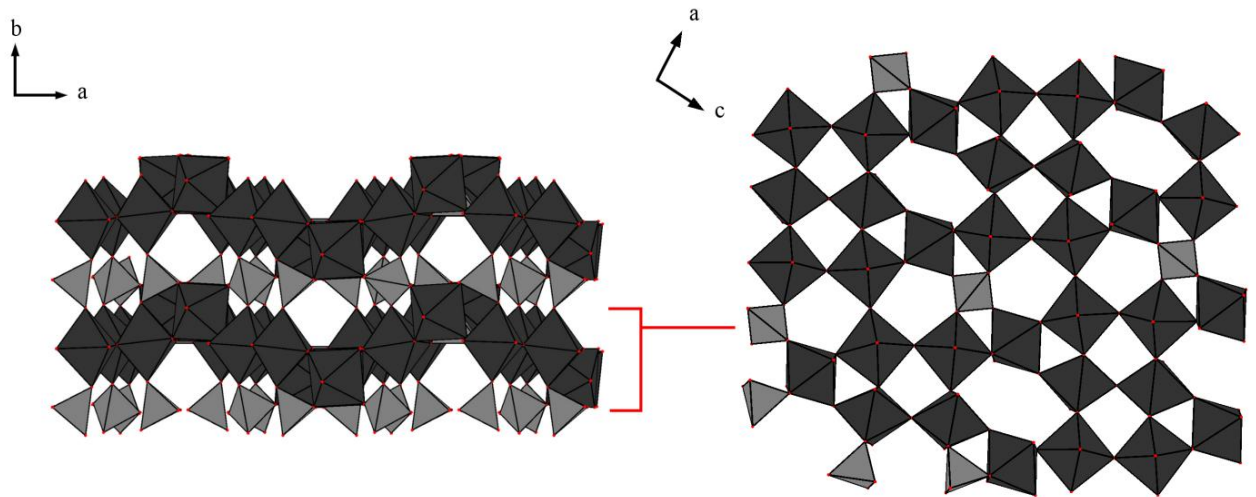


Рис. 5.9. Фрагмент структури $K_3Ta_8O_{14}(PO_4)_5$ та $K_{3+x}Ti_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$ ($M^V = Nb, Ta; x = 2.23$ та 2.73) у вигляді псевдошару показаний у напрямку $[101]$ та його сполучення з фосфатними тетраедрами, горизонтальна проекція на площину (011) . Темно-сірим позначено октаедри MO_6 , де $M = Ta(V), Ti(IV)/Nb(V)$ або $Ti(IV)/Ta(V)$, світло-сірим – тетраедри PO_4 .

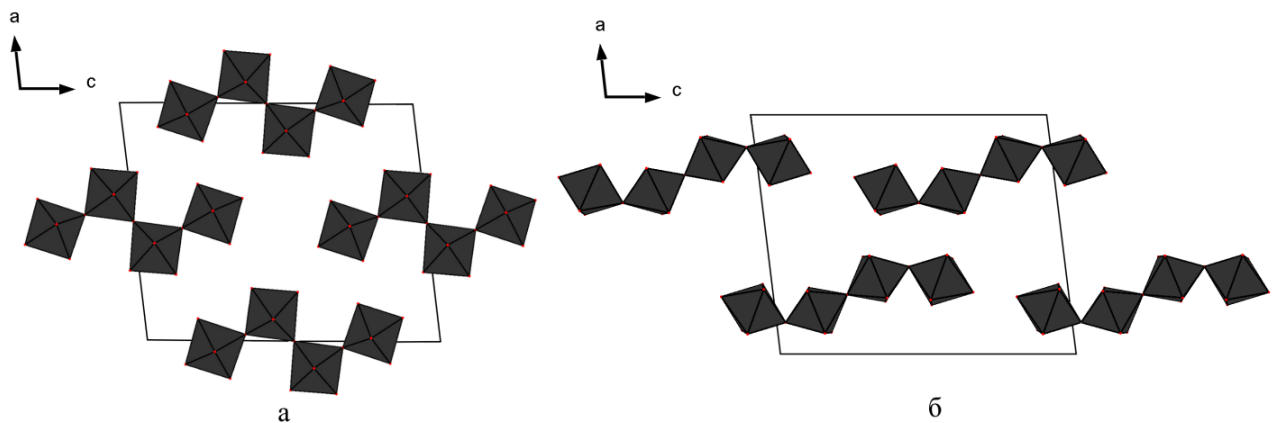


Рис. 5.10. Фрагменти кристалічного каркасу зі сполученням у шаховому порядку(а) та ланцюги (б) з октаедрів MO_6 в площині ac .

Октаедри MO_6 , з яких побудовані кристалічні каркаси $[Ta_8O_{14}(PO_4)_5]^{3-}$ та $[Ti_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5]^{(3+x)-}$ ($M^V = Nb, Ta; x = 2.23$ та 2.73), залежно від ступеня викривлення можна розділити на дві групи. До першої групи належать октаедри, які подібно до $\beta-TaOPO_4$ [7], сполучаються у шаховому порядку по чотири (рис. 5.10а). Розраховані за формулою $(1/6)\sum_{n=1-6}[d(M-O)_n - \langle d(M-O) \rangle] / \langle d(M-O) \rangle^2$ параметрами лінійного викривлення складають $(4.861-9.181) \times 10^{-4}$. Тоді як октаедри другої групи формують ланцюгові фрагменти (рис. 5.10б). Подібний спосіб зв'язування спричинює зростання параметрів лінійного викривлення до $(23.961-36.593) \times 10^{-4}$. В наслідок жорсткості ковалентних зв'язків, тетраедри PO_4 не мають значного викривлення.

Такий спосіб сполучення елементів структури приводить до утворення відкритого типу каркасу, де знаходяться атоми калію трьох видів. Заселені на $1/2$ позиції $K(1)$ ($2e$) містяться в шестигранних наскрізних порожнинах, які формуються із сполучених вершинами блоків $[M_4P_2O_{26}]$ (рис. 5.11а). Кисневе оточення калію описується схемою $(8+1)$: вісім контактів $K \cdots O$ утворюють

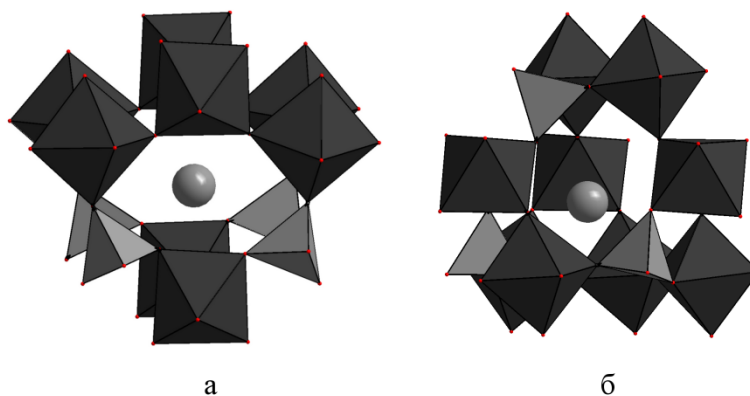


Рис. 5.11. Розташування атомів калію в порожнинах кристалічного каркасу $[Ta_8O_{14}(PO_4)_5]^{3-}$ та $[Ti_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5]^{(3+x)-}$ ($M^V = Nb, Ta; x = 2.23$ та 2.73): (а) – позиції $K(1)$ ($2e$), (б) – позиції $K(2)$ ($4g$).

квадратну призму, а дев'ятий перетинає грань координаційного поліедра. Атоми $K(2)$ ($4g$) займають багатостінні порожнини, сформовані в результаті поєднання блоків $[M_4P_2O_{26}]$ з $[M_2PO_{13}]$ через три окремих октаедри (рис. 5.11б). Атоми калію третього виду статистично розділені по двох у

$K_3Ta_8O_{14}(PO_4)_5$, п'яти у $K_{5.24}Ti_{2.23}Ta_{5.77}O_{14}(PO_4)_5$ і семи у $K_{5.67}Ti_{2.73}Nb_{5.27}O_{14}(PO_4)_5$ позиціях 4g і ступенями заселеності в межах 0.05–0.61 в п'ятистінних каналах, утворених колонками з чотирьох октаедрів MO_6 та одного тетраедра PO_4 .

Короткі висновки

1. За допомогою рентгеноструктурного аналізу досліджено будову кристалічних каркасів 6 нових сполук зі структурою вольфрамівих бронз.
2. Порівняння складних кристалічних підґраток $[(TaO_2)_3(XO_n)_2]^{3-}$, де $n = 3; 4; 6$ і $X = B(III), Si(IV), Ti(IV)/Ta(V)$ або $Zr(IV)/Ta(V)$ вказує на топологічну подібність цих кристалічних каркасів. Цей факт можна розглядати як аргумент на користь ідеї про можливість заміщення октаедричних елементів в оксидних бронзах $A_3B_8O_{21}$ -типу на інші оксоаніонні поліедри з метою синтезу нових складнооксидних сполук.
3. Дослідження координаційного оточення танталу у одержаних фосфатах $M'_{1/3}M''_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$, де M' і M'' – Na та K, виявили присутність танталільних частинок $[TaO_{2/6}]^+$. З'ясовано, що катіонна підґратка цих сполук складається з двох кристалографічно відмінних позицій. Катіони M' в поліедрах $M'O_6$ відіграють каркасо-утворюючу функцію, тоді як катіони лужних металів в позиціях M'' виступають в ролі компенсаторів заряду аніонної підґратки $[M'_{1/3}(TaO_2)_2PO_4]^{2/3-}$.
4. Порівнюючи будову ізоструктурних фосфатів $K_3Ta_8O_{14}(PO_4)_5$ та $K_{3+x}Ti_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$ ($M^V = Nb, Ta; x = 2.23$ та 2.73) було виявлено, що входження атомів титану (IV) у спільні кристалографічні позиції з ніобієм (V) або танталом (V) підвищує ступінь розупорядкування катіонів калію.

РОЗДІЛ 6

Дослідження перебігу реакцій йонного обміну, оптичних та провідних властивостей складних фосфатів на основі ніобію і танталу.

Доменна структура монокристалів складних оксидів на основі ніобію і танталу залежно від обраного методу синтезу та величини наведеної поляризації може змінюватись в широких межах [212], що, зважаючи на поліфункціональність цих матеріалів, викликає підвищений інтерес до вивчення причинно-наслідкових взаємозв'язків між їх будовою та властивостями. В роботі Яшіми [213] було показано, що нелінійно-оптичні, фероелектричні та фотокаталітичні властивості AgNbO_3 проявляються внаслідок нецентросиметричності його будови. Однак, на ряду з цим, кристалічний каркас ніобатів і танталатів досить нестійкий до дії фізичних та хімічних чинників (наприклад, фотодеструкція), що ускладнює одержання стехіометричних однорідних фаз. Введення різних поліедричних фрагментів в аніонну підгратку оксиду підвищує жорсткість структури. З іншого боку присутність ковалентно-зв'язаних поліедрів в аніонній підгратці цих сполук має позитивний синергетичний ефект, так наприклад, $\text{K}_3\text{Ta}_3\text{V}_2\text{O}_{12}$ [214] відзначається порівняно високими значеннями виходу водню при фотокаталітичному розкладі води, тоді як для $\text{BaNbO}(\text{IO}_3)_5$ ефективність генерації другої гармоніки (ГДГ) перевищує значення KH_2PO_4 в 14 разів [215], що пов'язано як з поляризацією зв'язків Nb–O, так і впливом неподільної електронної пари на атомі йоду в IO_3^- .

В даному розділі, на прикладі складних фосфатів ніобію і танталу, розглядаються перспективи використання принципу поєднання структурних елементів для створення функціональних матеріалів. Досліджуються особливості процесів йонного обміну, провідні та нелінійно-оптичні

властивості, обговорюються результати електронної спектроскопії в ближній УФ та видимій області.

6.1. Йонний обмін катіонів K^+ на Na^+ , Li^+ , Ag^+ на прикладі фосфатів ніобію і танталу зі структурою вольфрамових бронз

Як відзначалось у попередніх розділах складні фосфати ніобію і танталу, зі структурою притаманною сполукам ВВ-групи, мають відкритий тип каркасу з “рухливими” катіонами лужних та лужно-земельних металів в розгалуженій системі каналів ($K_2TiNb_2P_2O_{13}$ [14], $Na_6Nb_8P_5O_{35}$ [130], $Ca_{0.5}Cs_2Nb_6P_3O_{24}$ [22]). Тому наступним кроком нашої роботи було дослідження можливості “м’якої” модифікації катіонного складу цих фосфатів зі збереженням вихідного кристалічного каркасу методом йонного обміну. Методика експерименту була наступною.

Перетерту в агатовій ступці суміш полікристалічної фази складного фосфату з $M^I NO_3$ ($M^I = Na, Li, Ag$) у масовому співвідношенні 1:4 поміщали в фарфоровий або кварцовий тигель та нагрівали вище температури плавлення відповідного нітрату. Експериментальний підбір температурного діапазону для кожного синтезу здійснювався індивідуально з урахуванням невисокої температури розкладу нітратів. У випадку $NaNO_3$ експеримент проводили при $320^\circ C$, тоді як йонний обмін в середовищі нітрату літію та аргентуму здійснювався при $275^\circ C$ та $240^\circ C$, відповідно. Суміш витримували при вказаній температурі протягом 2–3 діб, після чого охолоджували до кімнатної температури. Скловидну масу відділяли від продукту багатократним промиванням гарячою дистильованою водою. Нерозчинну у воді тверду фазу сушили на повітрі. Загальний вихід продуктів взаємодії від початкової маси відповідних фосфатів становить 94–97 мас. %.

Зважаючи на малі розміри частинок кристалічної фази, порошки отриманих сполук досліджувались методом рентгенофазового аналізу.

В результаті йонного обміну в фосфаті $K(TaO_2)_2PO_4$, вирощеного методом розчин-розплавної кристалізації в системі $K_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-$

$K_2Mo_2O_7$, були отримані тверді розчини заміщення загального складу $M^{I}_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$ ($M^I = Li, Na, Ag$). Аналіз даних рентгенофазового дослідження виявив збіжність дифрактограм літій- та натрійвмісних зразків з дифрактограмами змішанокатіонних фосфатів танталу отриманих розчин-розплавною кристалізацією в системах $M^I_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^I = Li, Na$) (див. табл. 3.5). Фосфат $Ag_{1/3}K_{2/3}Ta_2PO_8$ також належить до тригональної сингонії (пр. гр. $R32$). Розраховані параметри елементарної комірки є наступними: $a = 13.3230(1) \text{ \AA}$; $c = 10.2686(2) \text{ \AA}$; $V = 1584.5(1) \text{ \AA}^3$; $Z = 9$.

Було встановлено, що в результаті іонообмінної взаємодії відбувається часткове заміщення катіонів калію на срібло та лужні метали. Як зазначалось раніше, катіони калію в $K(TaO_2)_2PO_4$ поділяються на два сорти: $2/3$ частин позицій калію розташована у відкритих тунелях, а $1/3$ – міститься в порожнинах $\{Ta_6P_3O_{36}\}_\infty$, які формуються в результаті об'єднання через спільні кисневі вершини шести октаєдрів TaO_6 і трьох тетраєдрів PO_4 . Заміщення катіонів калію відбувається лише в позиціях $3b$, розташованих в порожнинах аніонного каркасу $\{Ta_2PO_8\}_\infty^-$. Розраховані суми валентностей зв'язків (BVS) для катіонів натрію та калію в цій позиції складають 0.98 і 1.48, відповідно. Отримані результати підтверджують висновки рентгеноструктурного дослідження (розділ 5, ст. 94) про функціональну відмінність двох кристалографічних позицій в катіонній підгратці даного фосфату. Можна припустити, що зменшення йонних радіусів для катіонів, які заселяють позиції $3b$, в ряді $K^+ > Na^+ > (Ag^+) > Li^+$ повинно знижувати структурне напруження в кристалічному каркасі (рис. 6.1).

Йонний обмін в ізоструктурних кристалічних фазах складного фосфату $K_3Ta_8O_{14}(PO_4)_5$ та твердих розчинів на його основі $K_{3+x}M^{IV}_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$ ($M^{IV} = Ti, Zr$; $M^V = Nb, Ta$; $2.00 \leq x \leq 2.73$) проводили за аналогічною методикою. Вихідні фосфати були вирощені методом розчин-розплавної

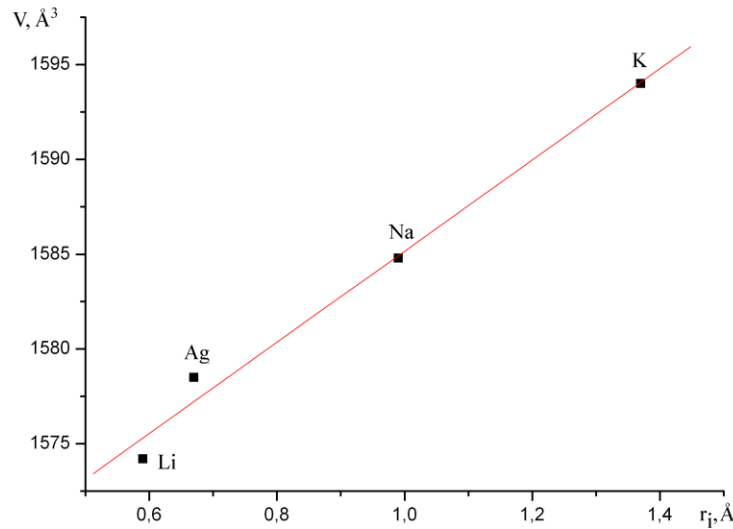


Рис. 6.1. Залежність об'єму елементарної комірки від йонного радіусу катіонів, що заселяють позиції 3b в кристалічному каркасі $M^I_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$ ($M^I = Li, Na, K, Ag$).

кристалізації в системах $K_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ та $K_2O-M^{IV}O_2-M^V_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^{IV} = Ti, Zr$; $M^V = Nb, Ta$). В результаті йонно-обмінних процесів були синтезовані ряди ізоструктурних змішанокатіонних сполук загального складу $K_{3-y}M^I_yTa_8O_{14}(PO_4)_5$ та $K_{(3+x)-y}M^I_yM^{IV}_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$ ($M^I = Li, Na$; $M^{IV} = Ti, Zr$; $M^V = Nb, Ta, Ag$; $2.00 \leq x \leq 2.73$, $1.87 \leq y \leq 3.59$).

За результатами рентгенофазового дослідження порошків складних фосфатів на основі цирконію і танталу, отриманих йонним обміном, встановлено, що при заміні катіонів калію на натрій, срібло (I) або літій об'єм елементарних комірок, згідно правила Гольдшміта, лінійно зменшується (табл. 6.1 і рис. 6.2). Враховуючи існування трьох кристалографічно

Таблиця 6.1

Розраховані параметри елементарних комірок для складних фосфатів

загальної формули $K_{5-y}M^I_yZr_2Ta_6O_{14}(PO_4)_5$ ($M^I = Li, Na, K, Ag$;

$2.96 \leq y \leq 3.59$; пр. гр. $P2/n$)

	Параметри елементарної комірки				
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$
$M^I = K$	13.749(5)	6.514(6)	17.797(7)	98.64(4)	1576.0(9)
$M^I = Na$	13.974(6)	6.502(1)	17.272(5)	97.02(5)	1557.6(5)
$M^I = Ag$	14.067(4)	6.508(3)	17.029(1)	96.57(6)	1548.8(7)
$M^I = Li$	13.982(5)	6.512(2)	17.104(6)	96.92(4)	1546.1(6)

відмінних позицій калію в будові цих сполук, логічно припустити відмінність їх заселення меншими за розміром катіонами. Ймовірно катіони Li^+ , Ag^+ або Na^+ будуть займати положення в розщеплених підпозиціях $M(3)$ ($4g$) з найкоротшими в структурі зв'язками $M^I\text{-O}$ (рис. 6.3).

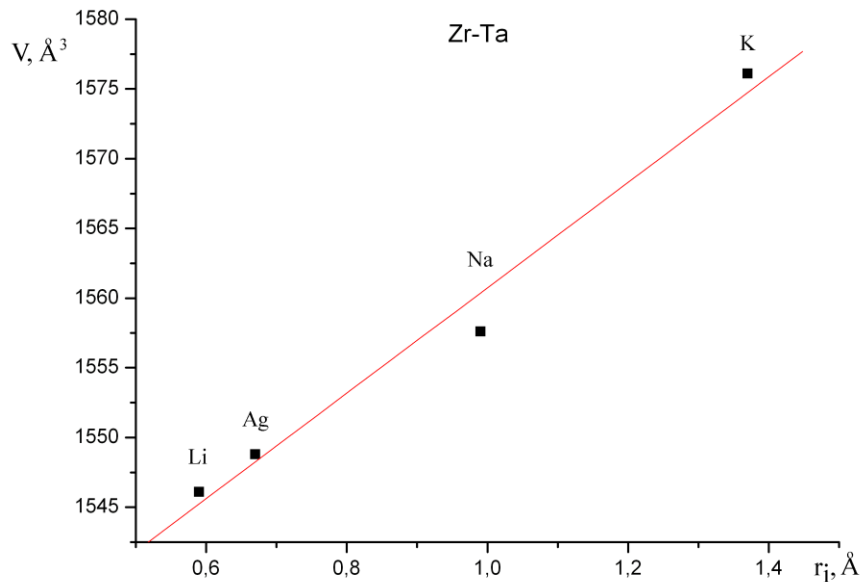


Рис. 6.2. Залежність розміру елементарної комірки $\text{K}_{5-y}\text{M}^I_y\text{Zr}_2\text{Ta}_6\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$ ($M^I = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}; 2.96 \leq y \leq 3.59$) від йонного радіусу катіонів.

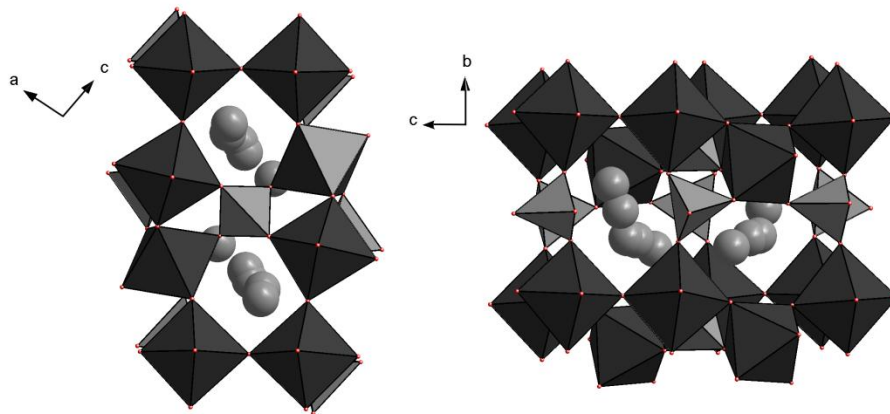


Рис. 6.3. Положення атомів срібла(I) і лужних металів в підпозиціях $M(3)$ ($4g$) кристалічного каркасу $[\text{Zr}_2\text{Ta}_6\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5]^{5-}$.

В ході дослідження було виявлено, що при взаємодії нітратів лужних металів з полікристалічними порошками складних фосфатів танталу ВВ-типу, які за результатами рентгенофазового аналізу містили в своєму складі домішку оксидної фази, продукти реакції склалися виключно з фосфатів

(рис. 6.4). В подальшому цей процес можна використовувати як спосіб селективного очищення складних фосфатів від оксидних домішок.

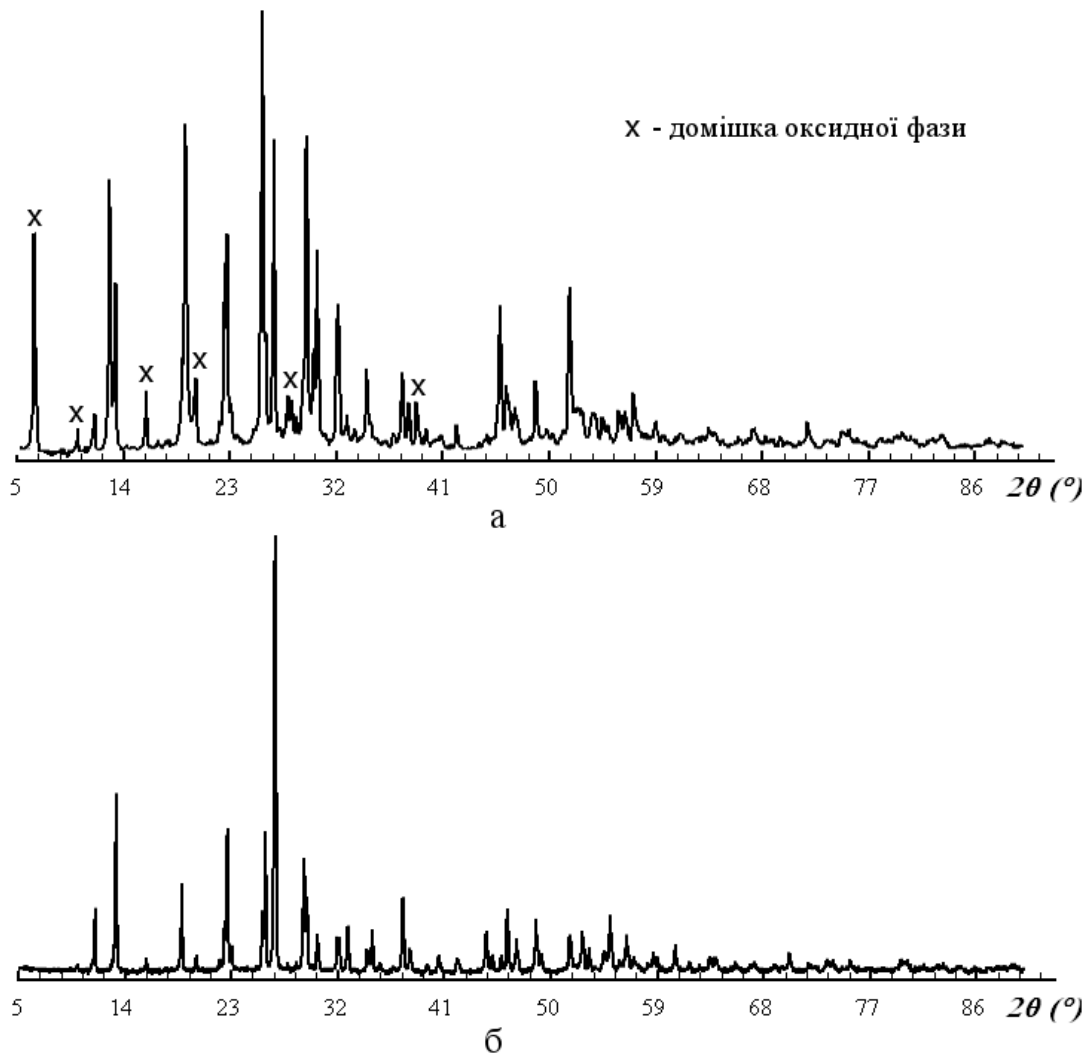


Рис. 6.4. Дифрактограми полікристалічного порошку $K(TaO_2)_2PO_4$ до (а) і після (б) витримування в розплаві KNO_3 ($t = 340\text{ }^\circ\text{C}$).

6.2. Оптичні властивості складних фосфатів на основі ніобію і танталу

В роботах [19, 23] було встановлено, що отримані гідротермальним методом або твердофазною взаємодією, складні фосфати ніобію і танталу ГВБ-типу з нецентросиметричним кристалічним каркасом проявляють нелінійно-оптичний ефект. Оптичні властивості цих фосфатів, подібно до сполук сімейства КТР, тісно пов'язані з деформацією октаедричних

фрагментів структури MO_6 ($M = Nb, Ta$), що пояснюється ефектом Яна-Телера другого порядку.

Даний розділ присвячений дослідженню генерації другої гармоніки (ГДГ) монодисперсних зразків $M^I_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$ ($M^I = Li, Na, K, Ag$) отриманих методами розчин-розплавної кристалізації та йонним обміном.

ГДГ-дослідження виконували метод Куртца-Пері [216], який дозволяє оцінити величини нелінійності досліджуваних матеріалів. В експерименті використовували фракції полікристалів з розміром частинок в межах 40–100 μm . На таблетку спресованого зразка діяли випромінюванням Nd:ІАГ-лазера ($\lambda_{\omega} = 1.064 \mu m$, середня потужність накачки 9.0 мВт). Вихідне випромінювання ($\lambda_{2\omega} = 0.532 \mu m$) фільтрувалось від вхідного та видимого світла. Як стандарт використовували дрібнокристалічний порошок $\alpha\text{-SiO}_2$. Інтенсивність накачки (середнє значення) для усіх експериментів була постійною. Густина потужності накачки вибрана з урахуванням стабільної реєстрації сигналу генерації другої гармоніки кварцом; за даних значень густини видимих змін в порошку не спостерігалось. З отриманих даних розраховували значення відносної інтенсивності сигналу ГДГ перетертих кристалічних зразків $M^I_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$ ($M^I = Li, Na, K, Ag$) синтезованих методом розчин-розплавної кристалізації. Результати вимірювання наведені в таблиці 6.2. Інтенсивність сигналу другої гармоніки наведена в умовних одиницях, без урахування спектральної чутливості фотоелектронного помножувача ФЭУ-106. Усереднене значення відносної інтенсивності $\alpha\text{-SiO}_2$ ($\lambda_{2\omega} = 0.532 \mu m$) складає 81 у.о.

Співвідношення між інтенсивністю люмінесценції та інтенсивністю сигналу ГДГ для досліджуваних зразків дорівнює 6.3×10^{-2} , що відповідає частковому поглинанню випромінювання лазерної накачки.

Всі представлені сполуки мають значення ГДГ більші за значення кварцового еталону (рис. 6.5). Під час проведення експерименту було виявлено, що на відміну від решти сполук, срібловмісний зразок,

$\text{Ag}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$, отриманий методом йонного обміну, під впливом лазерного випромінювання повільно руйнується.

Таблиця 6.2

Данні вимірювання генерації другої гармоніки монокристалічних зразків отриманих методом розчин-розплавної кристалізації

Склад	Колір зразка	I_{3p}/I_{SiO_2}
$\text{K}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$	безбарвний	22.2
$\text{Na}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$	безбарвний	35.7
$\text{Li}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$	безбарвний	59.8

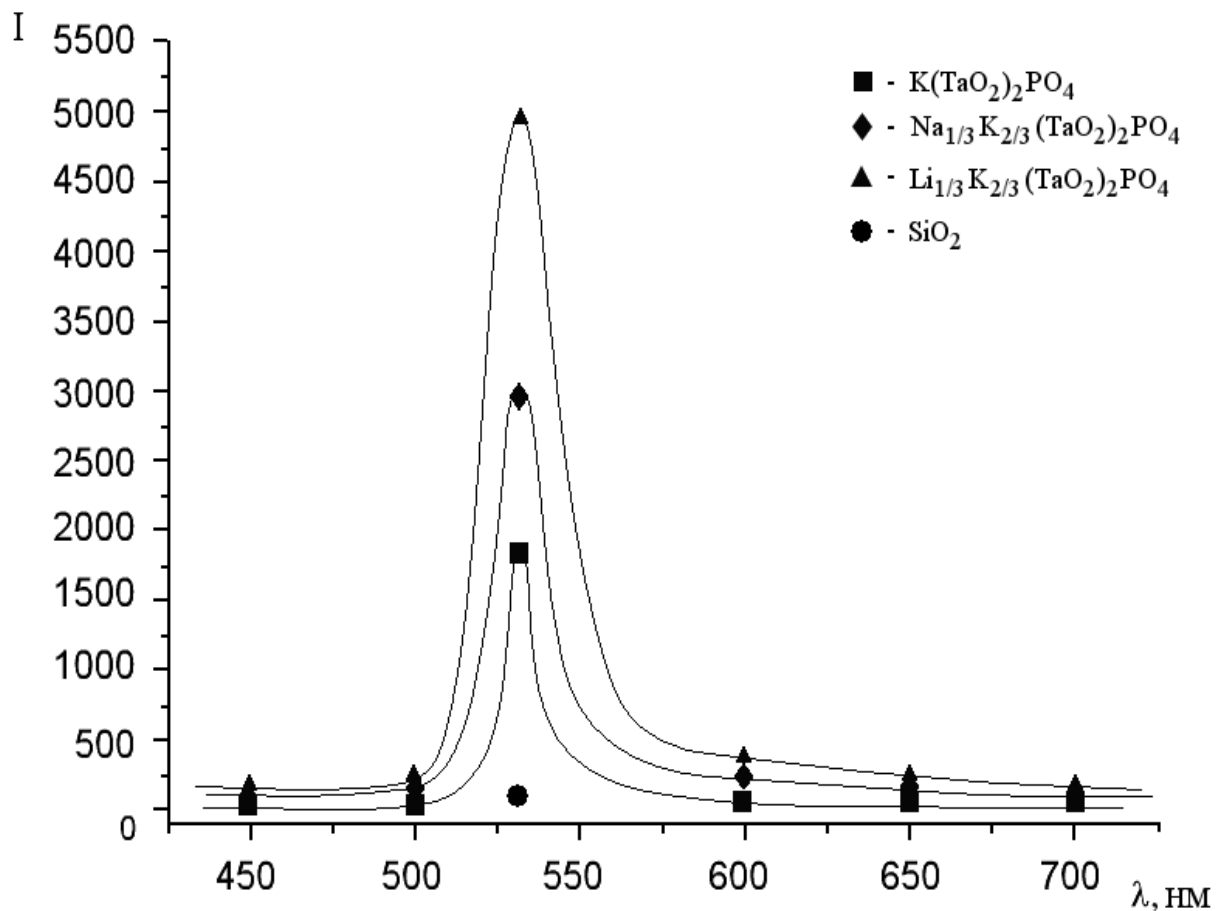


Рис. 6.5. Залежність середньої інтенсивності ГДГ від довжини хвилі для кристалів отриманих методом розчин-розплавної кристалізації.

За аналізом фотоактивності монодисперсних кристалічних зразків сполук $M_{1/3}K_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ ($M^I = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) спостерігається зростання

середньої інтенсивності другої гармоніки в ряду K–Na–Li. Співставлення величини сигналу літій-вмісного зразка відносно α -SiO₂ демонструє ефективність ГДГ на рівні β -BaB₂O₄.

6.3. Дослідження електронних спектрів поглинання складнооксидних сполук на основі танталу

В зв'язку з обмеженістю вуглеводневих джерел енергії (нафта, газ, вугілля і т.д.) та низькою екологічністю їх використання, на сьогоднішній день значно зріс інтерес у напрямку розробки екологічно чистих поновлюваних джерел енергії. З цієї точки зору перспективним є фотокаталітичний розклад води на водень і кисень під дією сонячного світла. Значна кількість напівпровідників на основі оксидів перехідних d^0 металів здатна розщеплювати воду під впливом жорсткого ультрафіолетового випромінювання, наприклад NaTaO₃ [217], Sr₂Nb₂O₇ [218, 219], La₂Ti₂O₇ [220]. Однак зважаючи на те, що основна частина спектру сонячного випромінювання (> 50%) має довжини хвиль видимого світла, питання про створення нових фотокаталізаторів, які б ефективно перетворювали сонячне випромінювання, є актуальним.

Відомо, що для фотокаталізаторів на основі титану, ніобію і танталу з виключно вершинним типом сполучення октаедрів MO₆ ($M = \text{Ti, Nb або Ta}$), наприклад NaTaO₃, положення валентної і провідної зон змінюється зі зміною ступеню деформації октаедрів MO₆. Енг та співавтори [221] порівнюючи результати теоретичних розрахунків методу орбіталей з експериментальними даними електронної спектроскопії дифузного відбиття виявили пряму залежність між ступенем викривлення кута M–O–M і шириною забороненої зони. При зменшенні цього кута зона провідності звужується, а різниця енергій, що визначає ширину забороненої зони зростає. Тобто в кристалічному каркасі перовскітного типу побудованому із вершинносполучених октаедрів MO₆, утворена під дією УФ/видимого

випромінювання, пара електрон-дірка може порівняно легко переміщатись. Подібним чином пояснюють відмінність у фотокаталітичній активності $K_6Nb_6Si_4O_{26}$ і $K_6Ta_6Si_4O_{26}$ [222], для яких значення енергії забороненої зони відрізняється на 0.2 eV.

Дослідження УФ/видимих спектрів поглинання складнооксидних сполук на основі танталу проводили за методикою описаною в розділі 2. Ширину забороненої зони розраховували екстраполяцією лінійної частини смуги поглинання на вісь абсцис. Відповідні значення довжин початку поглинання УФ/видимого випромінювання і ширина заборонених зон наведені в табл. 6.3.

Таблиця 6.3

Довжини початку поглинання УФ/видимого випромінювання і ширина заборонених зон складнооксидних сполук на основі танталу

Сполука	λ , нм	E_g , eV
$K_3TiTa_7O_{21}$	378.0	3.28
$K_3ZrTa_7O_{21}$	393.9	3.16
$Na(TaO_2)_2PO_4$	424.5	2.97
$K(TaO_2)_2PO_4$	377.0	3.29
$Na_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)PO_4$	363.0	3.42
$Li_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$	310.9	4.00
$Ag_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$	393.2	3.16
$K_5Ta_8O_{14}(PO_4)_5$	338.0	3.67

У випадку $K_3TiTa_7O_{21}$ та $K_3ZrTa_7O_{21}$ експериментально розрахована ширина забороненої зони складає 3.28 і 3.16 eV (рис. 6.6). Таке звуження ширини забороненої зони в порівнянні з $K_3Ta_3V_2O_{12}$ (4.2 eV) і $K_6Ta_6Si_4O_{26}$ (3.9 eV) пояснюється компактним укладанням реберносполучених блоків $[M_6O_{24}]$ в кристалічному каркасі $A_3B_8O_{21}$ -типу (рис. 6.7). Як було зазначено [222], для ізоструктурних сполук титану, ніобію і танталу при зниженні ефективної електронегативності йонів перехідних металів в ряду $Nb^{5+} \sim Ti^{4+} > Ta^{5+} \gg Zr^{4+}$ ширина забороненої зони повинна зростати. Враховуючи вищесказане стає зрозумілим чому ширина забороненої зони для $K_3TiTa_7O_{21}$

більша за ширину забороненої зони $K_3ZrTa_7O_{21}$. Графік залежності ступеня викривлення кута $M-O-M$ від експериментальних значень ширини забороненої зони наведено на рисунку 6.7.

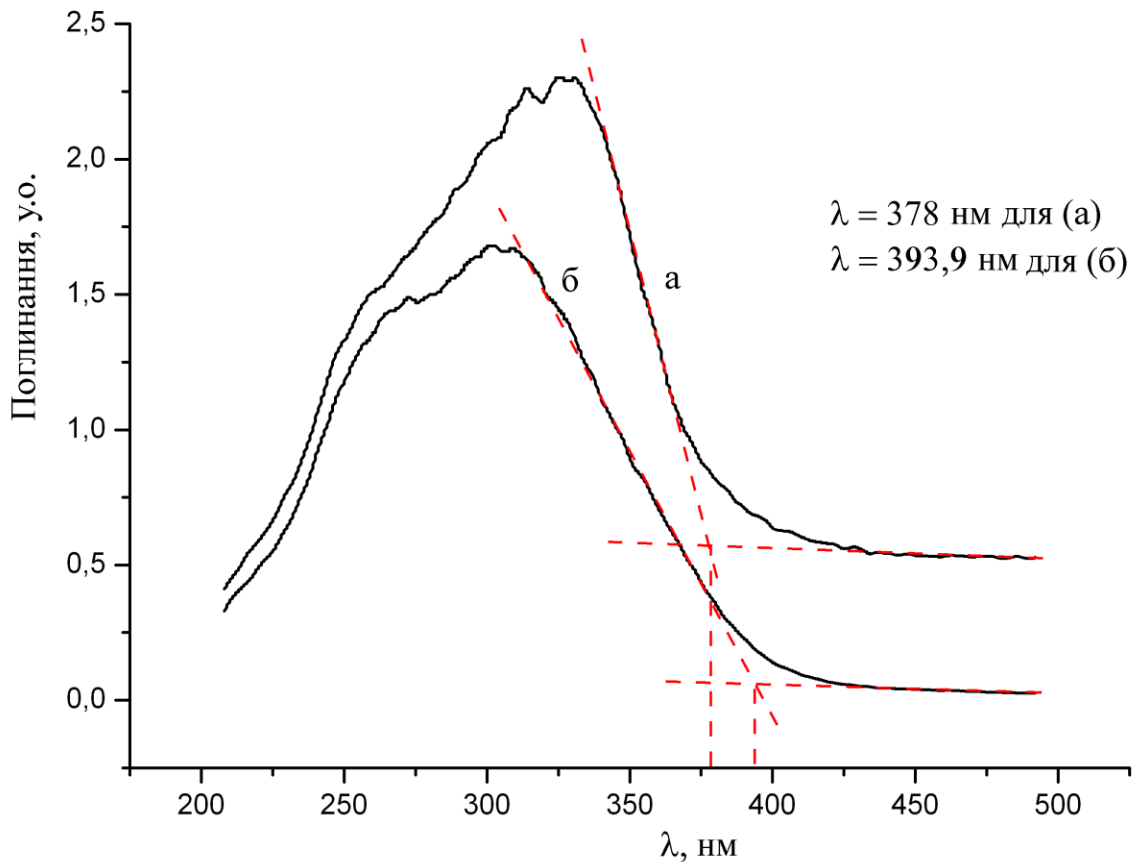


Рис. 6.6. УФ/видимі спектри поглинання $K_3TiTa_7O_{21}$ (а) та $K_3ZrTa_7O_{21}$ (б).

Валентна зона складних фосфатів загальної формули $M'_{1/3}M''_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$ ($M' = Li, Na, K$; $M'' = Na, K$) побудована з орбіталей $2p$ кисню і $3p$ фосфору, а зона провідності – з орбіталей $4d$ танталу і ns лужного металу. Як зазначалось раніше, викривлення зв'язків звужує зону провідності, що призводить до збільшення забороненої зони. Тому формування зони провідності здійснюється в основному за рахунок зв'язків $Ta(1)-O(2)-Ta(1)$ з кутом 175.95° . З рисунку 6.8 видно, що ширина забороненої зони в цих фосфатах залежить від розмірів катіонів лужних металів у двох кристалографічно відмінних позиціях. Повна заміна калію на натрій в аніонній підгратці складних фосфатів веде до зменшення енергії з 3.29 до 2.97 еВ (рис. 6.9). Тоді як при заміні катіонів лужних металів з калію

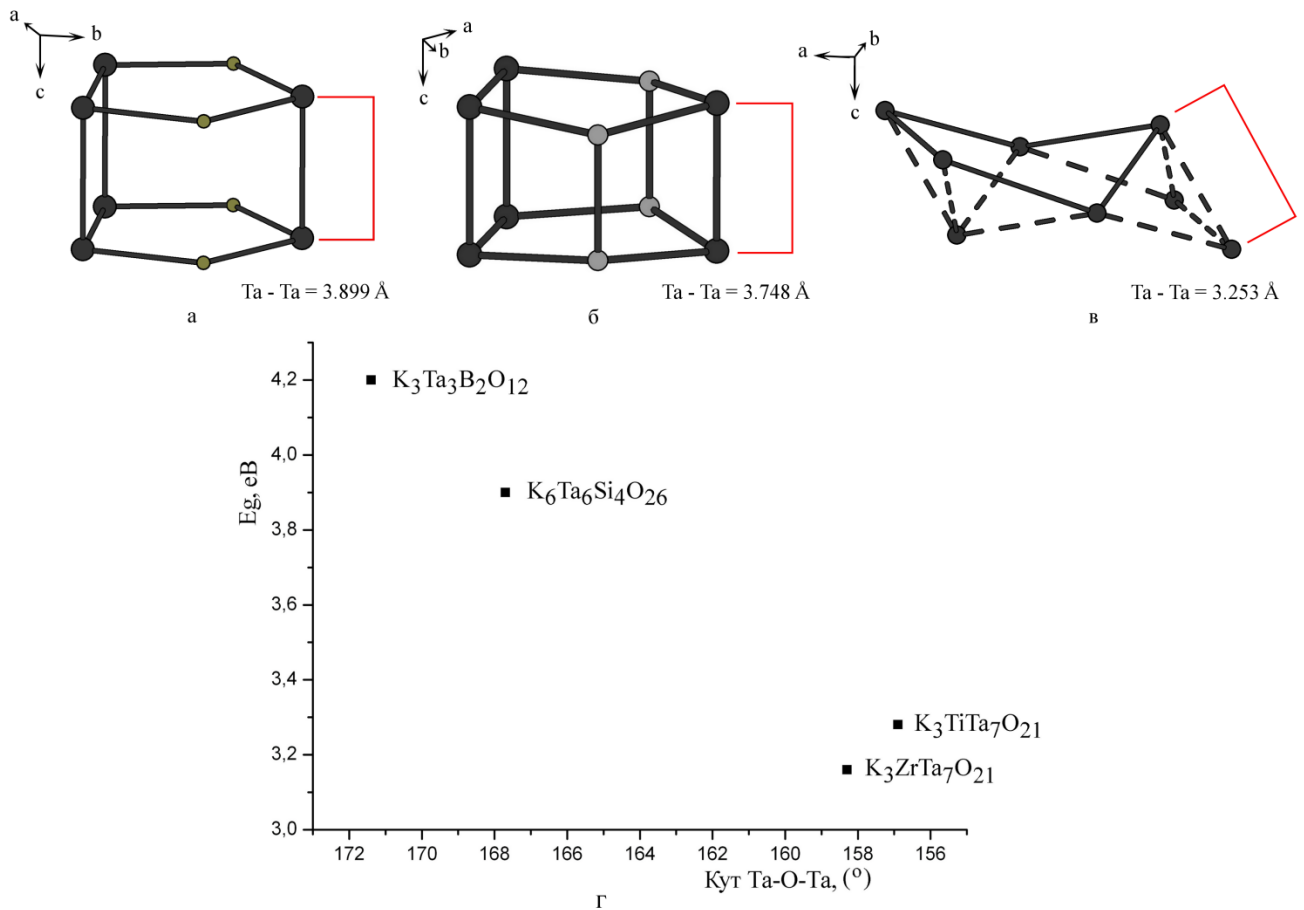


Рис. 6.7. Довжини контактів між вузлами Та–Та в мереживних сітках графів $K_3Ta_3B_2O_{12}$ (а), $K_6Ta_6Si_4O_{26}$ (б), $K_3ZrTa_7O_{21}$ (в) та залежність ширини забороненої зони від ступеня викривлення кута $M-O-M$ для вказаних сполук. Темно-сірі вузли – октаедри TaO_6 , світло-сірі великі – тетраедри SiO_4 , світло-сірі маленькі – плоскі трикутники VO_3 . Зв'язки між вузлами зображені суцільною та штрихованою лініями.

на натрій або літій виключно в позиціях M^I ($3b$) катіонної підґратки $M^I_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)PO_4$ ширина забороненої зони навпаки зростає (табл. 6.3).

У випадку $Ag_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$ (асиметрична смуга поглинання при 393.2 нм) ширина забороненої зони складає 3.16 еВ. Ці результати близькі до значень обчислених для $AgTaO_3$ [223]. Вищеописані складні фосфати в порівнянні з ніобій- і танталвмісними ізоструктурними аналогами [19] мають приблизно рівну або навіть меншу ширину забороненої зони, що вказує на потенційну можливість застосування цих сполук в якості фотокаталізаторів в області УФ/видимого випромінювання.

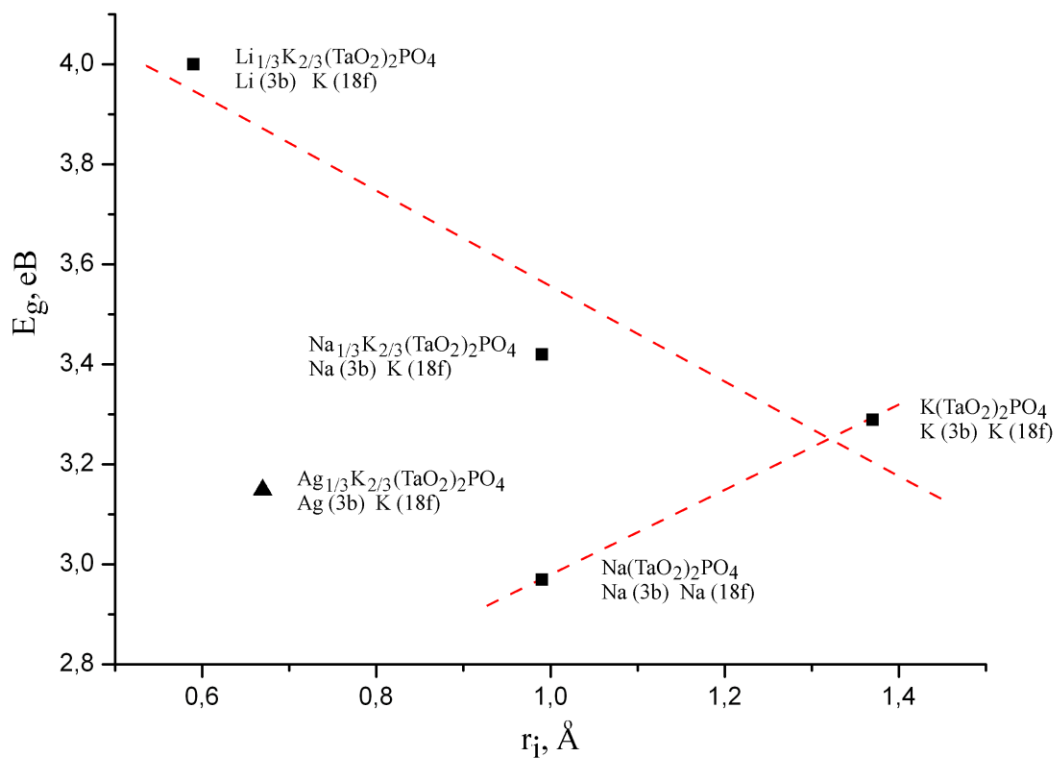
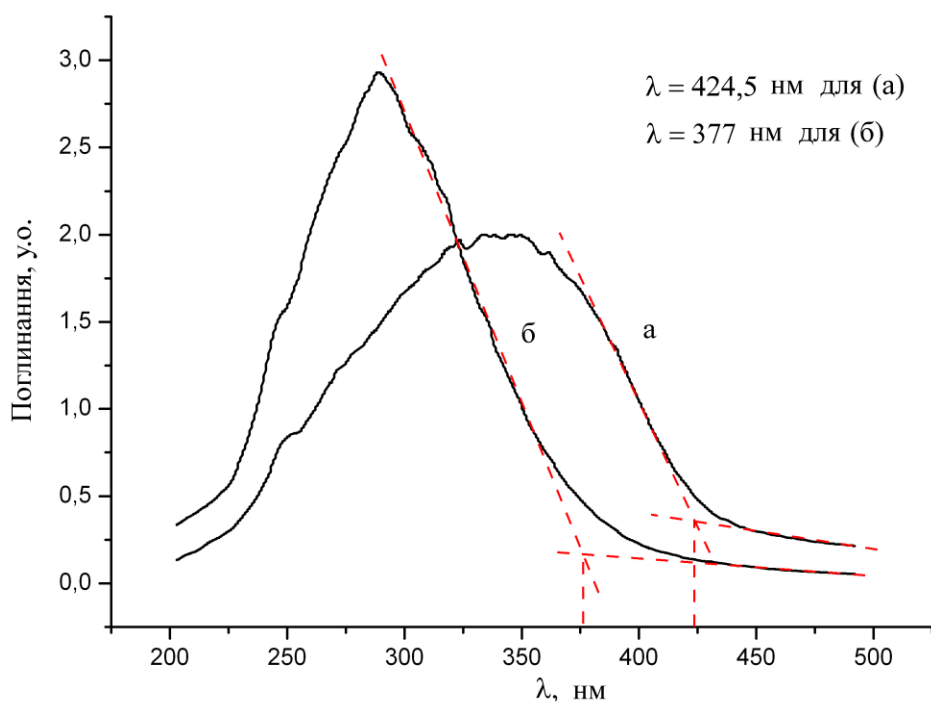


Рис.
6.8.



Порівняння ширини забороненої зони складних фосфатів $M_{1/3}M''_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$ ($M = Li, Na, K, Ag; M'' = Na, K$) залежно від розміру катіонів.

Рис. 6.9. Електронні спектри дифузного відбиття $Na(TaO_2)_2PO_4$ (а) і $K(TaO_2)_2PO_4$ (б).

6.4. Дослідження провідності фосфату $\text{Ag}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$

Метод імпедансної спектроскопії використовується для дослідження вкладу іонної компоненти в електричні і діелектричні характеристики зразків [224]. В діапазоні частот 0 до $\sim 10^{12}$ Гц цей метод вивчає об'ємні і міжфазні взаємодії в твердих електролітах, а також процеси на електродах. Безпосереднє порівняння синусоїдальних сигналів на вході і виході досліджуваної системи дозволяє визначати її АЧХ (амплітудно-частотну характеристику) і ФЧХ (фазово-частотну характеристику). З них розраховуються дійсні та уявні компоненти імпедансу, електропровідність, діелектрична проникність і діелектричний модуль. Використання мостових і резонансних схем дозволяє знаходити опір зразків і значення їх діелектричної проникності.

Саме тому для встановлення залежності провідності від температури у змішанокатіонному складному фосфаті $\text{Ag}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ був обраний цей метод. Дослідження проводили для полікристалічного зразку у температурному інтервалі 257–527 °С та діапазоні частот: $1\text{--}30 \cdot 10^6$ Гц, використовуючи пряме визначення модуля комплексного імпедансу Z^* та кута фазового зсуву φ . Зразок готували за методикою описаною в розділі 2.

Електрофізичні параметри фосфату розраховували за результатами вимірів його АЧХ – $|Z(\nu)|$ і ФЧХ – $\varphi(\nu)$ згідно рівнянь:

$$\sigma'(\nu) = \frac{L \cos(\varphi(\nu))}{S |Z(\nu)|}, \quad (6.1)$$

$$Z'(\nu) = |Z(\nu)| \cos(\varphi(\nu)), \quad (6.2)$$

$$Z''(\nu) = |Z(\nu)| \sin(\varphi(\nu)), \quad (6.3)$$

де $|Z|$ – модуль імпедансу, $\varphi(\nu)$ – кут фазового зсуву, ν – частота, $Z'(\nu)$ і $Z''(\nu)$ – дійсна і уявна компоненти імпедансу, відповідно, L – товщина зразку, S – площа зразку.

Встановлено, що при температурах нижче 527 °С частотна залежність електропровідності має вигляд близький до класичного випадку (рис. 6.9) і описується виразом $\sigma(\nu) = \sigma_{dc}(1 + a(\frac{\nu}{\nu_r})^n + b(\frac{\nu}{\nu_p})^m)$. При температурах 587 і 637 °С ця залежність приймає аномальну форму і не може бути поясненою в межах стандартних уявлень йонного переносу заряду.

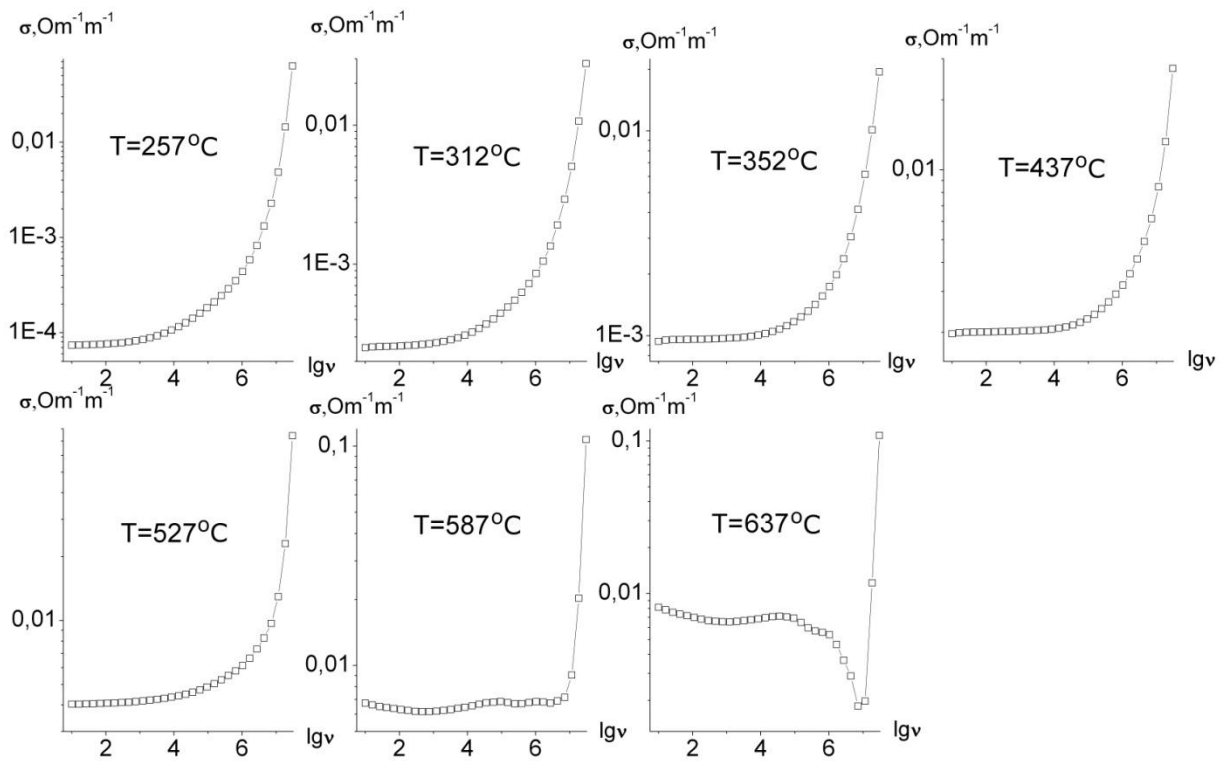


Рис. 6.9. Залежність питомої провідності від частоти для складного фосфату $\text{Ag}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ при різних температурах.

На рис 6.10 показано вплив температури на положення максимуму кривої уявної компоненти імпедансу $Z''(\nu)$. Як можна побачити, при збільшенні температури максимум зсувається у бік зростаючих частот. В першому. наближенні значення $\nu_{\max}(T)$ можуть відповідати найбільш ймовірному часу релаксації процесів стрибкоподібного переносу іонів – $\check{\tau} = \frac{1}{\nu_{\max}}$. Залежність часу релаксації процесу $\check{\tau}$ від температури показана на рис. 6.11.

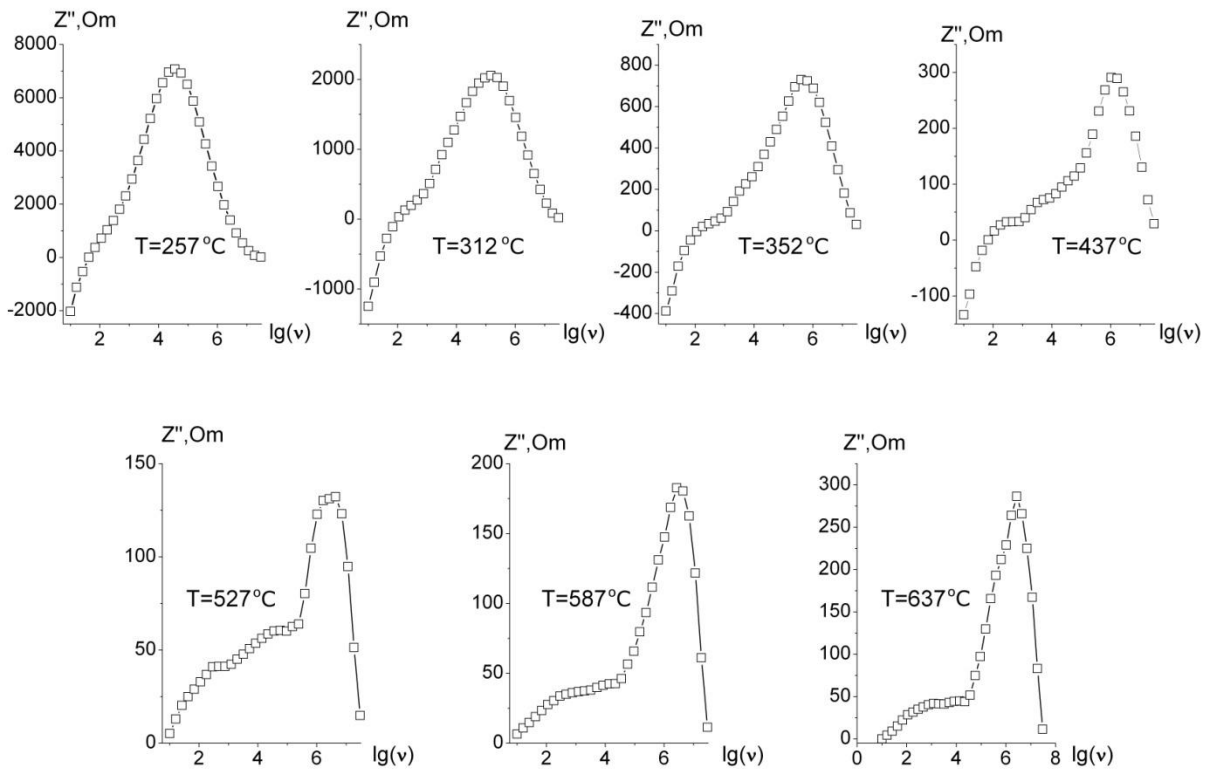


Рис. 6.10. Вплив температури на частотний спектр уявної компоненти модуля комплексного імпедансу.

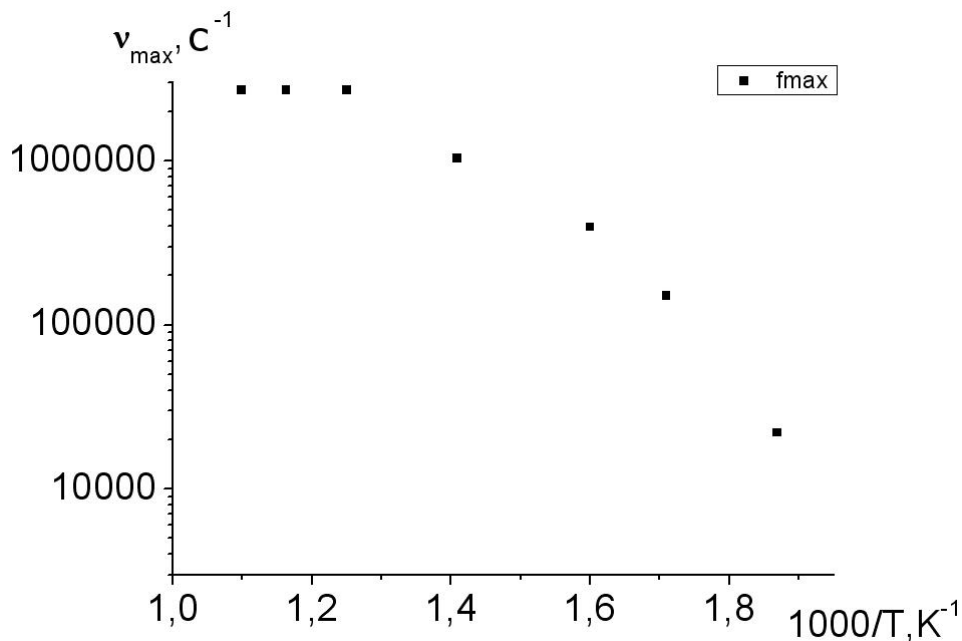


Рис. 6.11. Температурна залежність часу релаксації від процесу, який визначає положення максимумів кривих $Z''(\nu)$ та від частоти перебігу іонів.

На рис. 6.12, в температурному інтервалі 257–527 °С, показані графічні залежності комплексного імпедансу $Z^*(\nu) = Z'(\nu) + jZ''(\nu)$ в координатах

Найквіста – $Z''(Z'(v))$. Як видно з графіків залежності для $527\text{ }^{\circ}\text{C}$ центр напівкола зсунутий нижче вісі абсцис, крім того дійсна компонента імпедансу в низькочастотній області має від'ємне значення. При температурі вище $527\text{ }^{\circ}\text{C}$ в цій же області з'являється плече, а від'ємна частина $Z'(v)$ зникає.

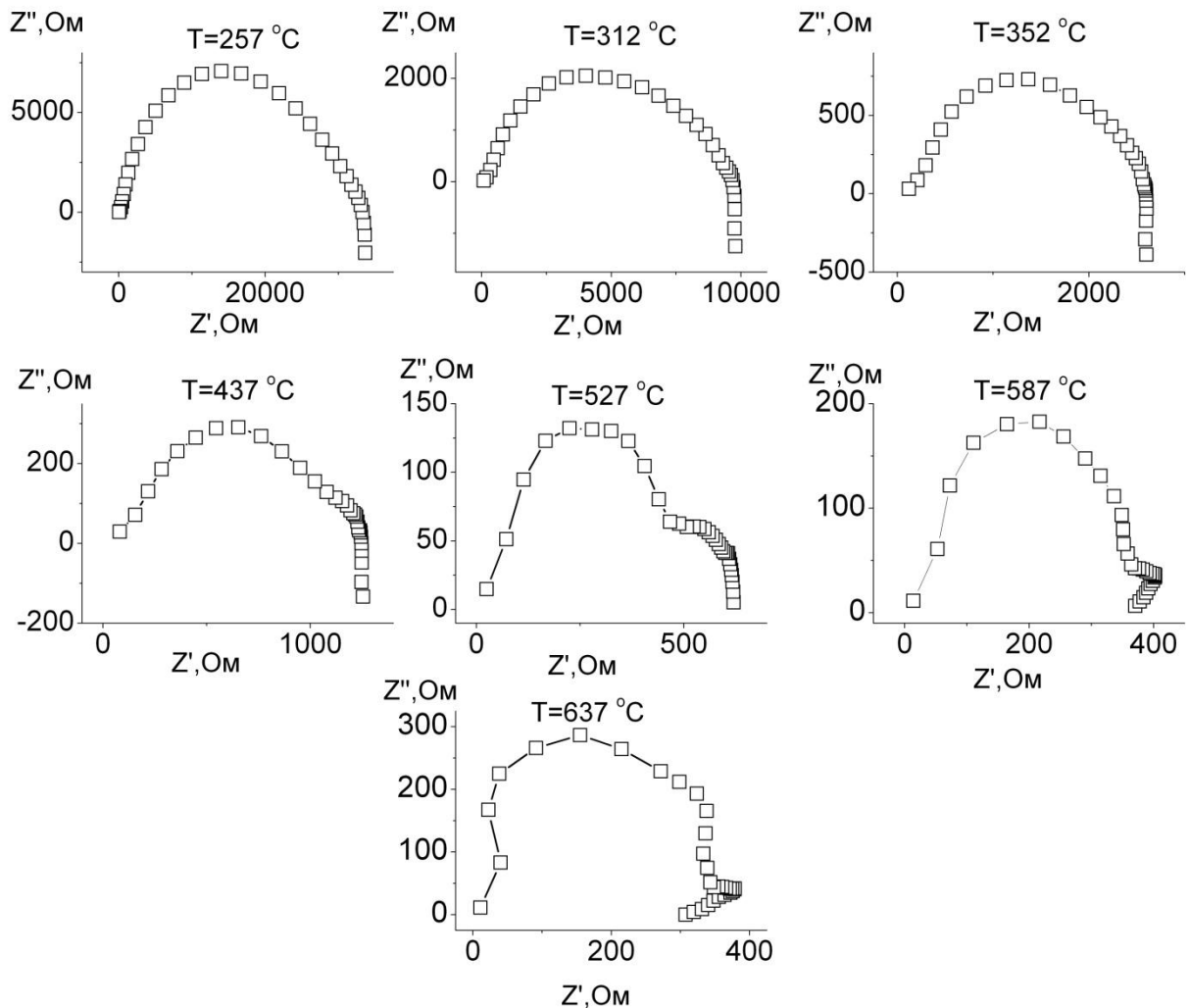


Рис. 6.12. Графічна залежність комплексного імпедансу $Z^*(v)$ в координатах Найквіста

Розраховані за формулами (6.2) і (6.3) значення дійсної і уявної компоненти імпедансу, як функції частоти v – $Z'(v)$ і $Z''(v)$, експортували у програму ZSimpWin, створену спеціально для аналізу експериментального масиву даних вимірювання імпедансу в текстовій та графічній формах. Для кращого співставлення розрахованих і експериментальних точок за вибраною еквівалентною схемою була виконана підгонка її параметрів. При

температурі 257 °C цій умові відповідає R(QR(LR)(LR)) (рис. 6.13). Температурам 312, 352 і 437 °C – схема R(QR(CR)(LR)(LR)), а температурі 527 °C – LR(Q(R(LR)(CR))).

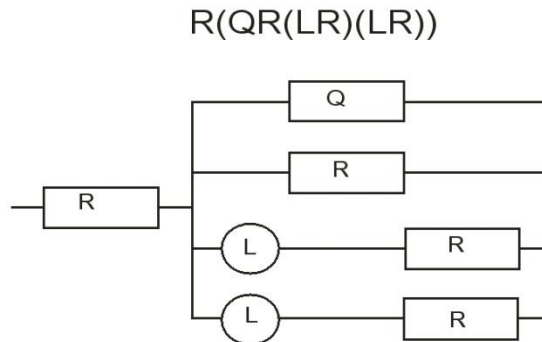


Рис. 6.13. Еквівалентна схема для полікристалічного твердого електроліту на основі складного фосфату $\text{Ag}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ (R – опір, Q – дифузійна компонента, L – індукована компонента).

Необхідність введення в еквівалентну схему індуктивного L і дифузійного Q компонентів, а також вплив температури на вигляд схеми свідчить про складність процесів, що протікають як на межі контакту електрод–зразок, так і на окремих зернах самого фосфату.

Короткі висновки.

1. Застосування методів “м’якої” хімії (йонного обміну) до складних фосфатів $\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)\text{PO}_4$, $\text{K}_3\text{Ta}_8\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$ та $\text{K}_{3+x}\text{M}^{\text{IV}}_x\text{M}^{\text{V}}_{8-x}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Zr}$; $\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $2.00 \leq x \leq 2.73$) зі структурою вольфрамівих бронз веде до модифікації лише катіонної підґратки кристалічного каркасу. Синтезовано ряди ізоструктурних змішанокатіонних сполук загального складу $\text{M}^{\text{I}}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)\text{PO}_4$, $\text{K}_{3-y}\text{M}^{\text{I}}_y\text{Ta}_8\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$ та $\text{K}_{(3+x)-y}\text{M}^{\text{I}}_y\text{M}^{\text{IV}}_x\text{M}^{\text{V}}_{8-x}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Zr}$; $\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $2.00 \leq x \leq 2.73$, $1.87 \leq y \leq 3.59$), що є практичним підтвердженням вказаного принципу.

2. Встановлено, що катіонний обмін в розплавах $M^I\text{NO}_3$ (Li, Na, K, Ag) супроводжується деструкцією складнооксидних домішок, підвищуючи, тим самим чистоту (монофазність) продукту взаємодії.
3. Встановлено, що для фосфатів $M^I_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)\text{PO}_4$ з нецентросиметричним каркасом величина середньої інтенсивності сигналу другої гармоніки залежить від розмірів і природи катіонів-компенсаторів в позиції *3b*. Найвищі значення сигналу ГДГ зафіксовано для полікристалічного порошку $\text{Li}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)\text{PO}_4$, вирощеного розчин-розплавною кристалізацією, з ефективністю на рівні $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$.
4. Дослідження електронних спектрів дифузного відбиття для одержаних складнооксидних сполук показало, що ширина забороненої зони залежить як від типу упаковки кристалічного каркасу, так і від сорту катіонів компенсаторів розташованих в порожнинах аніонної підгратки. У випадку $\text{Na}(\text{TaO}_2)\text{PO}_4$ край оптичного поглинання відповідає 424.5 нм, що є альтернативою для нітрогенвмісних фотокаталітичних матеріалів.
5. Встановлено, що складний фосфат $\text{Ag}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ проявляє суперйонну провідність ($\sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ при 637 °С). Залежність провідності від частоти при 587 і 637 °С має аномальну форму, що вказує на складність процесів, як на межі контакту електрод–зразок, так і на окремих зернах самого фосфату.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено процеси розчин-розплавної кристалізації у системах $M^I_2O-M^V_2O_5-P_2O_5-M^I_2Mo_2O_7$ і $K_2O-M^IV O_2-M^V_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^I = Na, K$; $M^{IV} = Ti, Zr$; $M^V = Nb, Ta$) та встановлено області кристалізації нових сполук на основі ніобію і танталу: $KNb_2O(PO_4)P_2O_7$, $K_2(NbO_2)P_2O_7$, $K_{1.92}Nb_{1.82}PO_8$, $M^I(TaO_2)_2PO_4$ ($M^I = K, Na$), $K_3Ta_8O_{14}(PO_4)_5$, $K_3Ta_5P_2O_{19}$, $K_3Ta_6P_4O_{26}$, $K_3ZrTa_7O_{21}$, $M^I_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$ та ряду ізоструктурних твердих розчинів $K_{3+x}M^{IV}_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$ і $M^I_yK_{(3+x)-y}M^{IV}_xM^V_{8-x}O_{14}(PO_4)_5$ ($M^I = Li, Na, Ag$; $M^{IV} = Ti, Zr$; $M^V = Nb, Ta$; $2.00 \leq x \leq 2.73$, $1.87 \leq y \leq 3.59$).
2. Показано, що послідовне збільшення вмісту оксиду фосфору (V) у вихідному розплаві призводить до зростання ступеня полімеризації поліедричних фрагментів, що формують кристалічний каркас фосфатів. Характер фазоутворення в системі $K_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ залежить від співвідношення $(Ta+P)/Mo$ в складі вихідної шихти і часу гомогенізації відповідних розчин-розплавів в ізотермічних умовах, що пов'язано з лабільністю взаємодії оксиду танталу (V).
3. Встановлено, що застосування складних оксидів ніобію і танталу в якості вихідних реагентів, дозволяє вирощувати фосфати зі структурою вольфрамових бронз (ВБ) в умовах розчин-розплавної кристалізації. На прикладі $M^I(TaO_2)_2PO_4$ ($M^I = Na, K$) та $K_{5.24}Ti_{2.23}Ta_{5.77}O_{14}(PO_4)_5$, запропоновано топологічне пояснення перетворення “складний оксид” \leftrightarrow “складний фосфат”, що дає змогу прогнозовано підходити до синтезу складних фосфатів споріднених до ВБ-групи. Прецедентно показана зворотність такого перетворення для спряжених $K_3TiTa_7O_{21}$ та $K_{5.24}Ti_{2.23}Ta_{5.77}O_{14}(PO_4)_5$.
4. Доведена можливість вирощування фосфатів танталу, складу $M^I_{1/3}K_{2/3}(TaO_2)_2PO_4$ ($M^I = Li, Na, Ag$), у вигляді монокристалів методом розчин-розплавної кристалізації в системах $M^I_2O-Ta_2O_5-P_2O_5-K_2Mo_2O_7$ ($M^I = Li, Na$) та шляхом йонного обміну, як монофазні полікристалічні продукти. З'ясовано, що катіонна підгратка змішанокатіонних фосфатів

загального складу $M'_{1/3}M''_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ ($M' = \text{Li, Na, Ag}$; $M'' = \text{K}$) містить дві кристалографічно відмінні позиції. Катіони M' в поліедрах MO_6 відіграють каркасоутворюючу функцію, тоді як катіони лужних металів в позиціях M'' виступають в ролі компенсаторів заряду аніонної підґратки $[M'_{1/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4]^{2/3-}$.

5. Аналіз особливостей будови складних кристалічних підґраток $[(\text{TaO}_2)_3(\text{XO}_n)_2]^{3-}$, де $n = 3, 4, 6$; $X = \text{V(III), Si(IV), Ti(IV)/Ta(V)}$ або Zr(IV)/Ta(V) вказує на топологічну подібність цих кристалічних каркасів. Цей факт можна розглядати як аргумент на користь ідеї про можливість заміщення октаедричних елементів в оксидних бронзах $A_3B_8O_{21}$ -типу на інші оксоаніонні поліедри з метою синтезу нових складнооксидних сполук.
6. Порівнюючи будову ізоструктурних фосфатів $\text{K}_3\text{Ta}_8\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$ та $\text{K}_{3+x}\text{Ti}_x\text{M}^{\text{V}}_{8-x}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$ ($M^{\text{V}} = \text{Nb, Ta}$; $x = 2.73$ та 2.23 , відповідно) було виявлено, що входження атомів титану (IV) у спільні кристалографічні позиції з ніобієм (V) або танталом (V) підвищує ступінь розупорядкування катіонів калію.
7. Дослідження електронних спектрів дифузного відбиття, нелінійно-оптичних властивостей та провідності складних фосфатів на основі танталу показало можливість практичного використання цих сполук в якості нових поліфункціональних матеріалів зі спеціальними електрофізичними характеристиками. Так, полікристалічний порошок $\text{Li}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$, вирощений розчин-розплавною кристалізацією, має ефективність генерації другої гармоніки на рівні $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$; $\text{Na}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ є альтернативою для срібловмісних фотокаталізаторів, а $\text{Ag}_{1/3}\text{K}_{2/3}(\text{TaO}_2)_2\text{PO}_4$ можна використовувати в якості суперйонного провідника ($\sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 637°C).

Додаток А

Координати атомів та U_{eq} (\AA^2) у складних фосфатах зі структурою $\text{K}_3\text{Ta}_8\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$ та $\text{K}_{3+x}\text{Ti}_x\text{M}^V_{8-x}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$ ($\text{M}^V = \text{Nb}, \text{Ta}; x = 2.23$ та 2.73)

Атом	Позиція	x	y	z	U_{eq}
$\text{K}_3\text{Ta}_8\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$					
Ta(1)	4g	0.3143(2)	0.2350(5)	0.3547(2)	0.01721(7)
Ta(2)	4g	0.0256(2)	-0.056(6)	0.7713(2)	0.01888(8)
Ta(3)	4g	0.3136(3)	0.2297(5)	0.5684(2)	0.01979(8)
Ta(4)	4g	0.1073(2)	0.0163(6)	0.4392(2)	0.02114(8)
P(1)	2f	1/4	0.1482(5)	3/4	0.0188(6)
P(2)	4g	0.1684(2)	0.5043(4)	0.4486(16)	0.0305(5)
P(3)	4g	0.147(17)	-0.5046(4)	0.8201(14)	0.0240(4)
O(1)	4g	0.2073(4)	0.0508(9)	0.5318(4)	0.0197(12)
O(2)	4g	0.3675(4)	0.0217(1)	0.4707(3)	0.0194(12)
O(3)	4g	0.1168(4)	-0.2898(9)	0.4434(4)	0.0213(12)
O(4)	4g	0.3995(4)	0.0309(9)	0.6215(3)	0.0179(11)
O(5)	4g	0.2210(4)	0.0326(9)	0.3764(3)	0.0175(11)
O(6)	4g	0.0124(4)	0.3058(8)	0.7662(4)	0.0186(12)
O(7)	4g	0.2379(4)	0.4887(9)	0.3869(3)	0.0179(11)
O(8)	2d	0	0	1/2	0.0196(16)
O(9)	4g	0.0445(4)	-0.3136(9)	0.7747(3)	0.0185(12)
O(10)	4g	0.4147(5)	0.4621(9)	0.6047(4)	0.0220(12)
O(11)	4g	-0.0934(4)	-0.0385(9)	0.8189(4)	0.0187(11)
O(12)	4g	0.1595(4)	0.0102(9)	0.7338(3)	0.0186(11)
O(13)	4g	-0.0247(4)	-0.0147(9)	0.6626(3)	0.0209(12)
O(14)	4g	0.2596(4)	0.2881(10)	0.6774(4)	0.0212(12)
O(15)	4g	0.0931(4)	0.3287(9)	0.4377(4)	0.0204(12)
O(16)	4g	-0.0868(4)	-0.4723(9)	0.8433(3)	0.0185(11)
O(17)	4g	0.2288(4)	0.4836(9)	0.5298(3)	0.0201(12)
O(18)	2e	1/4	0.2884(13)	1/4	0.0206(17)
K(1)	4g	0.4035(3)	-0.2517(5)	0.4799(17)	0.0585(8)
K(2)	2e	1/4	0.7340(5)	1/4	0.0391(8)
K(3)	4g	-0.0767(8)	0.509(2)	0.3727(6)	0.0746(17)
K(4)	4g	-0.1187(5)	0.3508(13)	0.3684(4)	0.0746(17)
$\text{K}_{5.67}\text{Ti}_{2.73}\text{Nb}_{5.27}\text{O}_{14}(\text{PO}_4)_5$					
Ti(1)/Nb(1)	4g	0.6830(3)	0.2799(7)	0.4319(3)	0.00792(12)
Ti(2)/Nb(2)	4g	0.6848(3)	0.2779(7)	0.6473(3)	0.00918(12)
Ti(3)/Nb(3)	4g	0.4757(3)	0.4942(8)	0.7323(3)	0.00984(14)
Ti(4)/Nb(4)	4g	0.8925(4)	0.4815(8)	0.5594(3)	0.01594(15)
P(1)	4g	0.8303(4)	-0.0047(8)	0.5514(3)	0.00702(11)
P(2)	2f	3/4	0.3441(13)	1/4	0.00761(17)
P(3)	4g	0.4853(4)	0.9962(8)	0.6810(3)	0.00714(11)
O(1)	4g	0.6315(11)	0.2820(3)	0.5295(9)	0.0100(3)
O(2)	4g	0.7766(10)	0.4681(2)	0.6223(9)	0.0098(4)
O(3)	4g	0.7629(11)	0.0101(3)	0.6164(9)	0.0109(4)
O(4)	4g	0.7704(11)	0.0118(2)	0.4696(9)	0.0102(3)
O(5)	4g	0.5910(11)	0.4638(2)	0.6811(1)	0.0109(4)
O(6)	4g	0.4849(11)	0.8061(2)	0.7365(9)	0.0098(4)
O(7)	4g	0.7406(11)	0.2064(3)	0.3230(9)	0.0108(4)
O(8)	4g	0.4514(11)	0.1858(2)	0.7263(1)	0.0107(4)
O(9)	4g	0.6012(11)	0.4709(3)	0.3795(10)	0.0114(4)
O(10)	4g	0.7925(10)	0.4464(3)	0.4671(10)	0.0106(4)
O(11)	4g	0.5887(11)	0.0283(3)	0.6599(11)	0.0126(4)

Продовження додатку А

O(12)	2b	1	1/2	1/2	0.0107(5)
O(13)	4g	0.5821(11)	0.0384(3)	0.3962(10)	0.0127(4)
O(14)	4g	0.9081(11)	0.1682(2)	0.5612(10)	0.0114(4)
O(15)	4g	0.5276(11)	0.4825(3)	0.8370(9)	0.0111(4)
O(16)	4g	0.8850(11)	0.7882(2)	0.5573(10)	0.0110(4)
O(17)	4g	0.3400(10)	0.5142(3)	0.7673(10)	0.0119(4)
O(18)	2e	3/4	0.2234(4)	3/4	0.0133(5)
K(1)	2e	1/4	0.2270(14)	1/4	0.0288(3)
K(2)	4g	0.4059(6)	0.2441(11)	0.4779(4)	0.0325(2)
K(3)	4g	0.3227(11)	0.11790(3)	0.8471(10)	0.0269(4)
K(4)	4g	0.3954(3)	0.10106(9)	0.8671(3)	0.0269(4)
K(5)	4g	0.2481(17)	0.12182(4)	0.8372(16)	0.0269(4)
K(6)	4g	0.4324(3)	0.9172(9)	0.8792(3)	0.0269(4)
K(7)	4g	0.3782(3)	0.1171(8)	0.8696(3)	0.0269(4)
K(8)	4g	0.4190(3)	0.1007(8)	0.8715(2)	0.0269(4)
K(9)	4g	0.4329(2)	0.8505(6)	0.8887(2)	0.0269(4)
K(10)	4g	0.3575(7)	0.1151(17)	0.8542(6)	0.0269(4)
$K_{5.24}Ti_{2.23}Ta_{5.77}O_{14}(PO_4)_5$					
Ti(1)/Ta(1)	4g	0.3153(1)	0.2242(3)	0.3537(1)	0.00666(7)
Ti(2)/Ta(2)	4g	0.3144(1)	0.2221(3)	0.5684(1)	0.00683(7)
Ti(3)/Ta(3)	4g	0.1064(1)	0.0172(3)	0.4388(1)	0.00897(7)
Ti(4)/Ta(4)	4g	0.254(2)	-0.037(4)	0.7706(1)	0.00709(8)
P(1)	4g	0.151(7)	0.4969(16)	0.8198(5)	0.0077(2)
P(2)	4g	0.1685(7)	0.5031(16)	0.4482(5)	0.0078(2)
P(3)	2f	1/4	0.1531(2)	3/4	0.0085(3)
O(1)	4g	0.0142(19)	0.3071(4)	0.7643(15)	0.0101(6)
O(2)	4g	0.3667(19)	0.2185(5)	0.4703(15)	0.0112(6)
O(3)	4g	0.1141(19)	-0.2889(4)	0.4430(15)	0.0114(6)
O(4)	4g	0.2216(18)	0.0304(4)	0.3765(14)	0.0091(6)
O(5)	4g	0.2362(18)	0.4897(4)	0.3836(15)	0.0111(6)
O(6)	4g	0.909(19)	0.3307(4)	0.4372(16)	0.0113(6)
O(7)	4g	0.2592(19)	0.2904(4)	0.6768(14)	0.0105(6)
O(8)	4g	0.0473(2)	-0.3128(4)	0.7747(15)	0.0112(6)
O(9)	4g	0.4079(18)	0.0352(4)	0.3192(15)	0.0097(6)
O(10)	4g	0.4152(2)	0.4611(4)	0.6041(15)	0.0127(6)
O(11)	4g	0.2283(19)	0.4846(4)	0.5305(14)	0.0106(6)
O(12)	4g	0.3993(19)	0.304(4)	0.6204(14)	0.0104(6)
O(13)	2d	0	0	1/2	0.0117(8)
O(14)	4g	0.1595(19)	0.0127(5)	0.7332(15)	0.0124(6)
O(15)	4g	0.2068(2)	0.0517(4)	0.5316(15)	0.0120(6)
O(16)	4g	0.266(18)	0.0165(4)	0.3366(15)	0.0115(6)
O(17)	4g	0.4121(18)	0.4698(4)	0.3418(15)	0.0116(6)
O(18)	2e	1/4	0.2817(6)	1/4	0.0119(8)
K(1)	2e	1/4	0.7289(2)	1/4	0.0300(4)
K(2)	4g	0.4081(10)	0.7486(2)	0.4795(7)	0.0429(3)
K(3A')	4g	0.0706(9)	0.3630(2)	0.6125(8)	0.034(3)
K(3A)	4g	0.2499(9)	0.7233(17)	0.6594(6)	0.040(3)
K(3B)	4g	0.1490(2)	0.6720(4)	0.6455(16)	0.087(12)
K(3C')	4g	0.1225(5)	0.6590(16)	0.6324(5)	0.0461(16)
K(3C)	4g	0.0829(8)	0.5070(3)	0.6304(4)	0.090(5)

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Brik F. TTB Structure of $K_4Ce_2M_{10}O_{30}$ ($M = Nb$ or Ta): Crystal Growth and Joint X-Ray and HREM Studies / F. Brik, R. Enjalbert, C. Roucau, J. Galy // J. Solid State Chem. – 1996. – V.122. – P. 7–14.
2. Groult D. $KTi_6Nb_5O_{25}$: A member of a series of a chemically twinned rutile oxides $(AM_3O_9)(M_2O_4)_n$ / D. Groult, B. Raveau // Mat. Res. Bull. – 1983. – V. 18. – P. 141–146.
3. Palasyuk O. Syntheses, optical properties and electronic structures of copper(I) tantalates: $Cu_5Ta_{11}O_{30}$ and $Cu_3Ta_7O_{19}$ / O. Palasyuk, A. Palasyuk, P.A. Maggard // J. Solid State Chem. – 2010. – V. 183. – P. 814–822.
4. Costentin G. A Niobium Phosphate with a Tunnel Structure: $Ca_{0.5+x}Cs_2Nb_6P_3O_{24}$ / G. Costentin, M.M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau // J. Solid State Chem. – 1991. – V. 90. – P. 279–284.
5. Benabbas A. $Na_{2+x}Nb_6P_4O_{26}$: A Novel Niobium Phosphate Bronze Isotypic of the $m = 3$ Member of the $MPTB_p$ Family / A. Benabbas, M.M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau // J. Solid State Chem. – 1991. – V. 95. P. 245–252.
6. Saritha D. Electrochemical Li insertion studies on $WNb_{12}O_{33}$ – A shear ReO_3 type structure / D. Saritha, V. Pralong, U.V. Varadaraju, B. Raveau // J. Solid State Chem. – 2010. – V. 183. – P. 988–993.
7. Chahbon H. β - $NbPO_5$ and β - $TaPO_5$: Bronzoids, Second Members of the Monophosphate Tungsten Bronze Series $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ / H. Chahbon, D. Groult, M. Hervieu, B. Raveau // J. Solid State Chem. – 1986. – V. 65. – P. 331–342.
8. Lakeman C.D.E. Sol-gel processing of electrical and magnetic ceramics / C.D.E. Lakeman, D.A. Payne // Mater. Chem. Phys. – 1994. – V. 38. – P. 305–324.
9. Xu J. $K_{7-x}Ba_yNb_{14}P_9O_{60}$ ($x = 0.27(5)$, $y = 0.63(3)$), a Niobium Phosphate Bronze: Synthesis, Structure, and Physical Properties / J. Xu, T. Emge, K.V.

Ramanujachary, P.Hohn, M. Greenblatt // *J. Solid State Chem.* – 1996. – V. 125. – P. 192–199.

10. Leclaire A. The Phosphoniobate RbNb_2PO_8 : An Ordered Substitution of PO_4 Tetrahedra for NbO_6 Octahedra in the HTB Structure / A. Leclaire, M.M. Borel, A. Grandin, B. Raveau // *J. Solid State Chem.* – 1994. – V. 110. – P. 256–263.

11. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из раствор-расплавов // М.: Наука. – 1978. – 267 с.

12. Teshima K. Growth of $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ Crystals from a $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ Flux / K. Teshima, D. Tomomatsu, T. Suzuki, N. Ishizawa, S. Oishi // *Cryst. Growth Des.* – 2006. – V. 6. – P. 18–19.

13. Oishi S. Growth of MgNb_2O_6 crystals from a $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ flux / S. Oishi, Y. Kawatani, T. Suzuki // *J. Mat. Sci.* – 2004. – V. 39. – P. 1467–1469.

14. Losevskaya T.Yu. Growth and Properties of $\text{K}_2\text{TiNb}_2\text{P}_2\text{O}_{13}$ / T.Yu. Losevskaya, V. I. Voronkova, V.K. Yanovskii, N.I. Sorokina // *Crystals. Inorg. Mater.* – 2001. – V. 37. – P. 1136–1138.

15. Мурашова Е.В. Конденсированные фосфаты тантала и двухвалентных металлов / Е.В. Мурашова, А.Б. Илюхин, Н.Н. Чудинова // *Журн. неорг. химии* – 2003. – Т. 48, №9 – С. 1413–1419.

16. Botella P. The hydrothermal synthesis of tetragonal tungsten bronze-based catalysts for the selective oxidation of hydrocarbons / P. Botella, B. Solsona, E. Garcia-Gonzalez, J.M. Gonzalez-Calbet, J.M. Lopez Nieto // *Chem. Commun.* – 2007. – P. 5040–5042.

17. Liu J.W. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of ATaO_3 and ANbO_3 ($A=\text{Na}$ and K) / J.W. Liu, G. Chen, Z.H. Li, Z.G. Zhang // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2007. – V. 32. – P. 2269–2272.

18. Cho S.-B. Hydrothermal synthesis of acicular lead zirconate titanate (PZT) / S.-B. Cho, M. Oledzka, R.E. Riman // *J. Cryst. Growth.* – 2001. – V. 226. – P. 313–326.

19. Liang C.S. New Open-Framework Nonlinear Optical Materials. Crystal Structure of $\text{Na}_{1/2}(\text{H}_3\text{O})_{1/2}\text{Nb}_2\text{PO}_8$ and Physical Properties of the Solid Solution

- $K_{2/3}Li_{1/3}Nb_{2-x}Ta_xP_2O_8$ / C.S. Liang, W.T.A. Harrison, M.M. Eddy, T.E. Gier, G.D. Stucky // Chem. Mater. – 1993. – V. 5. – P. 917–924.
20. Wang X. Hydrothermal synthesis and structures of $Ba_3(NbO)_2(PO_4)_4$ and $Co_3(NbO)_2(PO_4)_4(H_2O)_{10}$ / X. Wang, L. Liu, A.J. Jacobson // J. Mater. Chem. – 2000. – V. 10. – P. 2774–2778.
21. Fakhfakh M. $A_3Nb_5O_{11}(PO_4)_2$ ($A = Tl, K, Na$) compounds: synthesis, crystal and vibrational characterization, conductivity study / M. Fakhfakh, A. Madani, N. Jouini // Mater. Res. Bull. – 2003. – V. 38. – P. 1215–1226.
22. Fakhfakh M. $Tl_{1-x}Na_xNb_2PO_8$ and Related Compounds, Isostructural with $Ca_{0.5+x}Cs_2Nb_6P_3O_{24}$ / M. Fakhfakh, A. Kahn-Harari, A. Bulou, N. Jouini // J. Solid State Chem. – 2002. – V. 164. – P. 272–279.
23. Harrison W.T.A. Microporous, noncentrosymmetric, octahedral/tetrahedral-framework phases: $K_{2/3}Li_{1/3}Nb_2PO_8$, $K_{2/3}Li_{1/3}Ta_2PO_8$ and $K_{2/3}Ag_{1/3}Nb_2PO_8$ / W.T.A. Harrison, C.S. Liang, G.D. Stucky, J.M. Nicol // Z. Kristallogr. – 1994. – V. 209. – P. 781–788.
24. Toda K. Structural chemistry of new ion-exchangeable tantalates with layered perovskite structure: new dion–jacobson phase $MCa_2Ta_3O_{10}$ ($M =$ alkali metal) and ruddlesden–popper phase $Na_2Ca_2Ta_3O_{10}$ / K. Toda, T. Teranishi, Z.-G. Ye, M. Sato, Y. Hinatsu // Mat. Res. Bull. – 1999. – V. 34. – P. 971–982.
25. Benmokhtar S. Synthesis, structure, magnetic susceptibility and Mossbauer and Raman spectroscopies of the new oxyphosphate $Fe_{0.50}TiO(PO_4)$ / S. Benmokhtar, A. El Jazouli, J.P. Chaminade, P. Gravereau, A. Wattiaux, L. Fournes, J.C. Grenier, D. Waal // J. Solid State Chem. – 2006. – V. 179. – P. 3709–3717.
26. Jarman R.H. Ion exchange reactions of potassium titanyl phosphate // Solid State Ion. – 1989. – V. 32/33. – P. 45–49.
27. Yaroslavtsev A.B. Ion exchange on inorganic sorbents // Russ. Chem. Rev. – 1997. – V. 66. – P. 579–596.
28. Wells A. F. Structural Inorganic Chemistry / A. F. Wells. – [5th edn.]. – Oxford: Clarendon Press, 1984. – 1414 p.

29. Sato M. Structure and ionic conductivity of $M\text{LaNb}_2\text{O}_7$ ($M = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}, \text{H}$) / M. Sato, J. Abo, T. Jin, M. Ohta // *J. Alloys Compds.* – 1993. – V. 192. – P. 81–83.
30. Sciau P. Structural study of a tungsten bronze relaxor compound ($\text{Pb}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$) / P.Sciau, Z. Lu, G. Calvarin, Th. Roisnel, J. Ravez // *Mat. Res. Bull.* – 1993. – V. 28. – P. 1233–1239.
31. Kuang X.-J. A powder X-ray diffraction refinement of the $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ structure / X.-J. Kuang, F.-H. Liao, S.-J. Tian, X.-P. Jing // *Mat. Res. Bull.* – 2002. – V. 37. – P. 1755–1761.
32. Du Boulay D., Reinvestigation of $\beta\text{-Li}_3\text{TaO}_4$ / D. du Boulay, A. Sakaguchi, K. Suda, N. Ishizawa // *Acta Cryst.* – 2003. – V. E59. – P. 80–82.
33. Gatehouse B.M. A New Alkali Metal Titanotantalate, $\text{KTi}_2\text{Ta}_5\text{O}_{17}$ – A Compound That Exhibits the “Chemically Twinned” Rutile Structure / B.M. Gatehouse, M.C. Nesbit // *J. Solid State Chem.* – 1980. – V. 33. – P. 153–158.
34. Fallon G.D. Crystal structures of some niobium and tantalum oxides IX. $\text{K}_3\text{Nb}_7\text{O}_{19}$: A new potassium niobium oxide tunnel structure / G.D. Fallon, B.M. Gatehouse, L. Guddat // *J. Solid State Chem.* – 1986. – V. 61. – P. 181–187.
35. Kuang X.-J. A new hexagonal 12-layer perovskite-related structure: $\text{Ba}_6\text{R}_2\text{Ti}_4\text{O}_{17}$ ($R = \text{Nd}$ and Y) / X.-J. Kuang, X.-P. Jing, C.-K. Loong, E.E. Lachowski, J.M.S. Skakle, A.R. West // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 4359–4363.
36. Becker P. Crystal structure of potassium niobate, $\text{K}_6\text{Nb}_{10.80}\text{O}_{30}$, a partially filled tetragonal tungsten bronze-type structure / P. Becker, P. Held // *Z. Kristallogr.* – 2000. – V. 215. – P. 319–320.
37. Jendrek E.F.jr. A single-crystal study of eight-layer barium niobium lithium oxide, $\text{Ba}_4\text{Nb}_3\text{LiO}_{12}$ / E.F.jr. Jendrek, A.D. Potoff, L. Katz // *J. Solid State Chem.* – 1974. – V. 9. – P. 375–379.
38. Pauling L. Octahedral hybrid orbital's // *Chem. Phys. Letters.* – 1970. – V. 4. – P. 249.
39. Pearson R.G. The second-order Jahn-Teller effect // *J. Mol. Struct.* – 1983. – V. 103. – P. 25–34.

40. Bhuvanesh N.S.P. Solid-state chemistry of early transition-metal oxides containing d^0 and d^1 cations / N.S.P. Bhuvanesh, J. Gopalakrishnan // *J. Mater. Chem.* – 1997. – V. 7. – P. 2297–2306.
41. Raveau B. Numerous structures of oxides can be built up from the ReO_3 -type framework // *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*. – 1986. – V. 52. – P. 67–101.
42. Korotkov A.S. Distribution, structures and nonlinear properties of noncentrosymmetric niobates and tantalates / A.S. Korotkov, V.V. Atuchin // *J. Solid State Chem.* – 2006. – V. 179. – P. 1177–1182.
43. Guillemet-Fritscha S. Electrical characteristics of BaTiO_3 ceramics from hydrothermal prepared powders / S. Guillemet-Fritscha, M. Boulosa, B. Duranda, V. Bleyb, T. Lebey // *J. Europ. Ceramic Society*. – 2005. – V. 25. – P. 2749–2753.
44. Belloua A. Complementary characterization techniques for identification of ferroelectric domains in KNbO_3 single crystals / A. Belloua, D.F. Bahr // *Materials Characterization*. – 2008. – V. 59. – P. 688–692.
45. Matsunami G. Multilayered LiNbO_3 actuator for XY-stage using a shear piezoelectric effect / G. Matsunami, A. Kawamata, H. Hosaka, T. Morita // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2008. – V. 144. – P. 337–340.
46. Thompson J.G. Revised structure of $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ / J.G. Thompson, A.D. Rae, R.L. Withers, D.C. Craig // *Acta Crystallogr.* – 1991. – V. B47. – P. 174–180.
47. Hervoches C.H. A variable-temperature powder neutron diffraction study of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ / C.H. Hervoches, P. Lightfoot // *Chem. Mater.* – 1999. – V. 11. – P. 3359–3364.
48. Dion M. Structure cristalline de la perovskite feuilletée ferroélastique $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ / M. Dion, M. Ganne, M. Tournoux // *Revue de Chimie Minérale*. – 1984. – V. 21. – P. 92–103.
49. Toda K. Crystal structure determination of ion-exchangeable layered perovskite compounds, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ / K. Toda, J. Watanabe, M. Sato // *Mat. Res. Bull.* – 1996. – V. 31. – P. 1427–1435.

50. Wheeler R. A. Symmetric vs. asymmetric linear M-X-M linkages in molecules, polymers, and extended networks / R. A. Wheeler, M. H. Whangbo, T. Hughbanks, R. HoVmann, J. K. Burdett, T. A. Albright // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – V. 108. – P. 2222–2236.
51. Cohen R. E. Origin of ferroelectricity in oxide ferroelectrics and the difference in ferroelectric behavior of BaTiO₃ and PbTiO₃ // *Nature*. – 1992. – V. 358. – P. 136–138.
52. Furuta T. First-principles study of ferroelectric and piezoelectric properties of tetragonal SrTiO₃ and BaTiO₃ with in-plane compressive structures / T. Furuta, K. Miura // *Solid State Commun.* – 2010. – V. 150. – P. 2350–2353.
53. Hjelm A. Electronic structure and optical properties of WO₃, LiWO₃, NaWO₃, and HWO₃ / A. Hjelm, C.G.Granqvist, J.M.Wills // *Phys. Rev.* – 1996. – V. B54. – P. 2436–2445.
54. Hagemuller P. Les bronzes oxygénés / P. Hagemuller // *Prog. Solid State Chem.* – 1971. – V. 5. – P. 71–144.
55. Tsuyumoto I. Humidity sensor using potassium hexagonal tungsten bronze synthesized from peroxo-pokytungstic acid / I. Tsuyumoto, T. Kudo // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1996. – V. 30. – P. 95–99.
56. Guo J. A green route for microwave synthesis of sodium tungsten bronzes Na_xWO₃ (0<x<1) / J. Guo, C. Dong, L. Yang, G. Fu // *J. Solid State Chem.* – 2005. – V. 178. – P. 58–63.
57. Triantafyllou S.T. X-Ray and Electron Diffraction Study of the Tetragonal Sodium Tungsten Bronze, Na_{0.10}WO₃, with Distorted Perovskite Structure / S.T. Triantafyllou, P.C. Christidis, Ch.B. Lioutas // *J. Solid State Chem.* – 1997. – V. 133. – P. 479–485.
58. Bessonov A.A. Rare earth tungsten bronzes: a new method of synthesis. Perspectives for their application as inert matrices for transmutation of long-life actinide elements / A.A. Bessonov, A.M. Fedosseev, J.-C. Krupa, I.B. Shirokova, N.A. Budantseva // *J. Solid State Chem.* – 2002. – V. 169. – P. 182–188.

59. Tabuteau A. Crystal chemistry of transuranium tungsten bronzes Tu_xWO_3 ($Tu = Np, Pu, Am$) / A. Tabuteau, E. Simoni, M. Pagès // *Mat. Res. Bull.* – 1982. – V. 17. – P. 33–36.
60. Tatsumi K. Synthesis of new tungsten bronze phases from peroxopolytungstate precursors / K. Tatsumi, M. Hibino, T. Kudo // *Solid State Ionics.* – 1997. – V. 96. – P. 35–40.
61. Botella P. Mo-containing tetragonal tungsten bronzes. The influence of tellurium on catalytic behaviour in selective oxidation of propene / P. Botella, E. García-González, B. Solsona, E. Rodríguez-Castellón, J.M. González-Calbet, J.M. López Nieto // *J. Catalysis.* – 2009. – V. 265. – P. 43–53.
62. Rüscher C.H. Perovskite tungsten bronze-type crystals of Li_xWO_3 grown by chemical vapour transport and their characterisation / C.H. Rüscher, K.R. Dey, T. Debnath, I. Horn, R. Glaum, A. Hussain // *J. Solid State Chem.* – 2008. – V. 181. – P. 90–100.
63. Brusetti R. Investigation of the Rb–W–O system in connexion with the superconducting properties of the hexagonal tungsten bronzes / R. Brusetti, P. Bordet, J. Marcus // *J. Solid State Chem.* – 2003. – V. 172. – P. 148–159.
64. Zivkovic O. Tetragonal alkali metal tungsten bronze and hexagonal tungstate nanorods synthesized by alkalide reduction / O. Zivkovic, C. Yan, M.J. Wagner // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19. – P. 6029–6033.
65. A. Magneli, The crystals structure of tetragonal potassium tungsten bronze // *Arkiv Kemi.* – 1949. – V. 1. – P. 213.
66. R.D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Cryst.* – 1976. – V. A32. – P. 751–767.
67. Elaati M. Synthesis, X-ray crystal structure and dielectric measurements of a tetragonal tungsten bronze: $Pb_{0.75}K_{1.80}Li_{1.70}Nb_5O_{15}$ / M. Elaati, A. Zegzouti, F. Capitelli, A.G.G. Moliterni, A. Migliori, G. Calestani // *Z. Kristallogr.* – 2003. – V. 218. – P. 26–31.

68. Kumada N. Preparation and crystal structure of $K_6Nb_{10.9}O_{30}$ / N. Kumada, N. Kinomura // *Europ. J. Solid State Inorg. Chem.* – 1997. – V. 34. – P. 65–72.
69. Awadalla A.A. Crystal Structures of Some Niobium and Tantalum Oxides. III. $K_6Ta_{10.8}O_{30}$ – A Partially “Filled” Tetragonal Tungsten Bronze-Like Structure / A.A. Awadalla, B.M. Gatehouse // *J. Solid State Chem.* – 1978. – V. 23. – P. 349–355.
70. Maso N. A new family of ferroelectric materials: $Me_2Nb_4O_{11}$ ($Me = Na$ and Ag) / N. Maso, A.R. West // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – P. 2082–2084.
71. Ftini M.M. $K_{2.6}Nb_{11.6}O_{30}$: a novel tetragonal bronze structure / M.M. Ftini, B. Ayed, A. Haddad // *J. Chem. Cryst.* – 2003. – V. 33. – P. 123–129.
72. Chen S.C. Extended Mo–Nb Bonds in $K_{5.3}Mo_{9.2}Nb_{0.8}O_{30}$ – Bronze with the Tetragonal (I) Tungsten Bronze Structure / S.C. Chen, M. Greenblatt // *J. Solid State Chem.* – 1993. – V. 104. – P. 353–358.
73. Abrahams S.C. Ferroelectric Tungsten Bronze-Type Crystal Structures. III. Potassium Lithium Niobate $K_{6-x}Li_{4+x}Nb_{10+y}O_{30}$ / S.C. Abrahams, P.B. Jamieson, J.L. Bernstein // *J. Chem. Phys.* – 1971. – V. 54. – P. 2355–2364.
74. Gasperin M. Structure cristalline du bronze de tungstène: $BaO \cdot (Ta_2O_5)_2$ // *Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie.* – 1967. – V. 90. – P. 172–175.
75. El Belghiti A.A. Ferroelectric and crystallographic properties of the $Sr_{2-x}K_{1+x}Nb_5O_{15-x}F_x$ solid solution / A.A. El Belghiti, A. Simon, P. Gravereau, A. Villesuzanne, M. Elaati, J. Ravez // *Solid State Sci.* – 2002. – V. 4. – P. 933–940.
76. Brik F. TTB structure of $K_4Ce_2M_{10}O_{30}$ ($M = Nb$ or Ta): crystal growth and joint X-ray and HREM studies / F. Brik, R. Enjalbert, C. Roucau, J. Galy // *J. Solid State Chem.* – 1996. – V. 122. – P. 7–14.
77. Sciau P. Structures des phases paraelectriques et ferroelectriques de $Pb_2KNb_5O_{15}$ / P. Sciau, G. Calvarin, J. Ravez // *Acta Crystallogr.* – 1999. – V. B55. – P. 459–466.

78. Li G. Luminescent and structural properties of the series $Ba_{6-x}Eu_xTi_{2+x}Ta_{8-x}O_{30}$ and $Ba_{4-y}K_yEu_2Ti_{4-y}Ta_{6+y}O_{30}$. / G. Li, L. Cheng, F. Liao, Sh. Tian, X. Jing, J. Lin // *J. Solid State Chem.* – 2004. – V. 177. – P. 875–882.
79. Saine M.-C. Synthese et structure d'un bronze oxygene quadratique contenant de l'uranium a la valence six // *J. Less-Common Metals.* – 1988. – V. 139. – P. 315–319.
80. Mironov A.V. Crystal structure of the $Ba_4CeNb_{10}O_{30}$ reduced niobate with a TTB-Type structure / A.V. Mironov, S.Ya. Istomin // *J. Solid State Chem.* – 2002. – V. 157. – P. 1–7.
81. D'yachenko O.G. Structure and properties of $Ba_{(6-x)}Ln_{(x)}Nb_{10}O_{30}$. $Ln = La, Ce$ and Nd compounds / O.G. D'yachenko, S.Ya. Istomin, M.M. Fedotov, E.V. Antipov, G. Svensson, M. Nygren, W. Holm // *Mat. Res. Bull.* – 1997. – V. 32. – P. 409–419.
82. Lehmann U. $Ba_6CoNb_9O_{30}$: Ein neuer Vertreter der tetragonalen Wolframbronzen / U. Lehmann, H. Mueller-Buschbaum // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1981. – V. 48. – P. 7–12.
83. Zhang G.-K. Crystal structure of a new compound: $Na_{2.1}Ba_{0.9}Cu_{0.1}Nb_{4.9}O_{14.3}$ / G.-K. Zhang, S.-X. Ouyang, L. Fang, L.-Q. Qin, Q. Zhang // *J. Wuhan University of Technology.* – 2001. – V. 16. – P. 30–33.
84. Von der Muehll R. Structure cristalline de $Na_2BaNb_5O_{14}F$ / R. von der Muehll, J. Ravez // *Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie.* – 1975. – V. 98. – P. 118–120.
85. Foulon G. Obtention of good quality $Ba_2NaNb_5O_{15}$ crystals: growth, characterization and structure of $Nd^{(3+)}$ -doped single-crystal fibres / G. Foulon, M. Ferriol, A. Brenier, G. Boulon, S. Lecocq // *Europ. J. Solid State Inorg. Chem.* – 1996. – V. 33. – P. 673–686.
86. Jamieson P.B. Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures. I. Barium strontium niobate $Ba_{0.27}Sr_{0.75}Nb_2O_{5.78}$ / P.B. Jamieson, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein // *J. Chem. Phys.* – 1968. – V. 48. – P. 5048–5057.

87. Borrnert C. $V_{2.38}Nb_{10.7}O_{32.7}$: A V_2O_5 – Nb_2O_5 mixed oxide tunnel structure related to the tetragonal tungsten bronzes / C. Borrnert, W. Carrillo-Cabrera, P. Simon, H. Langbein // *J. Solid State Chem.* – 2010. – V. 183. – P. 1038–1045.
88. Janka O. Two Ta_2O_5 -Rich Alkali-Metal Lanthanide(III) Oxotantalates(V): $K_2LaTa_5O_{15}$ and $NaTm_2Ta_{15}O_{41}$ / O. Janka, H. Müller-Bunz, T. Schleid // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2010. – V. 636. – P.1865–1869.
89. Miles G.C. Temperature-dependent crystal structure of ferroelectric $Ba_2LaTi_2Nb_3O_{15}$ / G.C. Miles, M.C. Stennett, I.M. Reaney, A.R. West // *J. Mat. Chem.* – 2005. – V. 15. – P. 798–802.
90. Rozier P. Crystal chemistry in the Ag_2O – Nb_2O_5 system $AgNb_3O_8$ structure determination / P. Rozier, O. Szajwaj // *J. Solid State Chem.* – 2008. – V. 181. – P. 228–234.
91. Chen X.M. Some tungsten-bronze compounds in the BaO – Nd_2O_3 – TiO_2 – Ta_2O_5 system / X.M. Chen, G.L. Lu, J.S. Yang, Y.J. Wu // *J. Solid State Chem.* – 1999. – V/ 148. – P. 438–441.
92. Hornebecq V. Effect of cationic substitutions on ferroelectric properties of $Pb_5Ta_{10}O_{30}$: generation of the relaxor behavior / V. Hornebecq, C. Elissalde, P. Gravereau, E. Lebraud, J. Ravez // *J. Solid State Chem.* – 2001. – V. 157. – P. 261–273.
93. Hornebecq V. Study of disorder in a tetragonal tungsten bronze ferroelectric relaxor: a structural approach / V. Hornebecq, C. Elissalde, F. Weill, A. Villesuzanne, M. Menetrier, J. Ravez // *J. Appl. Crystallogr.* – 2000. – V. 33. – P. 1037–1045.
94. Siegrist T. Reduced alkaline earth tantalates / T. Siegrist, R.J. Cava, J.J. Krajewski // *Mat. Res. Bull.* – 1997. – V. 32. – P. 881–887.
95. Tilley R.J.D. *Chemical Physics of Solids and their Surfaces* / R.J.D. Tilley, M. W. Roberts, J. M. Thomas. – London: The Royal Society of Chemistry. – 1980. –V. 8. – P. 149–160.
96. Choynet J. De nouveaux oxydes a reseau forme d'octaedres NbO_6 (TaO_6) et de groupes Si_2O_7 : Les phases $A_3Ta_6Si_4O_{26}$ ($A= Ba, Sr$) et $K_6M_6Si_4O_{26}$ ($M= Nb, Ta$)

/ J. Choisnet, N. Nguyen, D. Groult, B. Raveau // *Mat. Res. Bull.* – 1976. – V. 11. – P. 887–894.

97. Groult D. Sur une Nouvelle Famille d'oxydes Ternaires de Niobium, $A_3M_8O_{21}$ a Structure en Cages / D. Groult, J.M. Chailleux, J. Choisnet, B. Raveau // *J. Solid State Chem.* – 1976. – V. 19. – P. 235–244.

98. B. Raveau. Oxides with a tunnel structure characterized by a mixed framework of octahedra and tetrahedral // *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*. – V. 96. – P. 419–448.

99. Leclaire A. A Niobium Phosphate Bronze with a Tunnel Structure: $KNb_3P_3O_{15}$ / A. Leclaire, M.M. Borel, A. Grandin, B. Raveau // *J. Solid State Chem.* – 1989. – V. 80. – P. 12–16.

100. Kierkegaard P. A refinement of the crystal structure of $MoOPO_4$ / P. Kierkegaard, J.M. Longo // *Acta Chem. Scand.* – 1970. – V. 24. – P. 427–432.

101. Kierkegaard P. On the Crystal Structure of $W_2O_3(PO_4)_2$ / P. Kierkegaard // *Acta Chem. Scand.* – 1960. – V. 14. – P. 657–676.

102. Ledain S. A New Mixed Valent Molybdenum Monophosphate with a Tunnel Structure: $Li_xMo_2O_3(PO_4)_2$ / S. Ledain, A. Leclaire, M. M. Borel, B. Raveau // *J. Solid State Chem.* – 1996. – V. 122. – P. 107–110.

103. Кузнецова Н.Ю. Сложные вольфрамсодержащие оксиды элементов первой и пятой группы. Структурообразование и физико-химические свойства: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: 02.00.01 “Неорганічна хімія” / Н.Ю. Кузнецова. – Нижній Новгород, 2011. – 24 с.

104. Borel M.M. A large family of niobium phosphate bronzes and bronzoids with $KNb_3P_3O_{15}$ structure / M.M. Borel, A. Benabbas, H. Rebbah, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau // *Europ. J. Solid State Inorg. Chem.* – 1990. – V. 27. – P. 525–535.

105. Borel M.M. A new series of bronzes and bronzoids with $KNb_3P_3O_{15}$ structure / M.M. Borel, A. Grandin, G. Costentin, A. Leclaire, B. Raveau // *Mat. Res. Bull.* – 1990. – V. 25. – P. 1155–1160.

106. Parmentier M. Structure cristalline de $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ / M. Parmentier, C. Gleitzer, A. Courtois, J. Protas // *Acta Crystallogr.* – 1979. – M. B 35. – P. 1963–1967.
107. Benabbas A. The Niobium Phosphate Bronze $\text{K}_{5-x}\text{Nb}_8\text{P}_5\text{O}_{34}$, a New Tunnel Structure, First Member of the Series $(\text{K}_3\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26})_n\text{-KNb}_2\text{PO}_8$. / A. Benabbas, M.M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau // *J. Solid State Chem.* – 1990. – V. 87. – P. 360–365.
108. Leclaire A. A Niobium Phosphate Bronze Closely Related to the ITB Tungsten Bronzes: $\text{K}_7\text{Nb}_{14+x}\text{P}_{9-x}\text{O}_{60}$ ($x = 0.13$) / A. Leclaire, A. Benabbas, M.M. Borel, A. Grandin, B. Raveau // *J. Solid State Chem.* – 1989. – V. 83. – P. 245–254.
109. Benabbas A. A Novel Niobium Phosphate Bronze with a Tunnel Structure, $\text{K}_3\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$, Member $n = \infty$ of the Series $(\text{K}_3\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26})_n\text{-KNb}_2\text{PO}_8$ / A. Benabbas, M.M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau // *J. Solid State Chem.* – 1996. – V. 84. P. 365–374.
110. Colville A.A. The Crystal Structure of Brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ / A.A. Colville, S. Geller // *Acta Crystallogr.* – 1971. – V. B 27. – P. 2311–2315.
111. Benabbas A. The Niobium Phosphate Bronze $\beta\text{-K}_2\text{Na}_{2-x}\text{Nb}_8\text{P}_5\text{O}_{34}$, Second Form of the First Member of the Series $(\text{K}_3\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26})_n\text{KNb}_2\text{PO}_8$. / A. Benabbas, M.M. Borel, A. Grandin, J. Chardon, A. Leclaire, B. Raveau // *J. Solid State Chem.* – 1991. – V. 91. – P. 323–330.
112. Leclaire A. Insertion of potassium in the alpha- $\text{K}_4\text{Nb}_8\text{P}_5\text{O}_{34}$ structure: the niobium phosphates alpha- $\text{K}_5\text{Nb}_{8-x}\text{M}_x\text{P}_5\text{O}_{34}$ / A. Leclaire, M. Guerioune, M.M. Borel, A. Grandin, B. Raveau // *Europ. J. Solid State Inorg. Chem.* – 1992. – V. 29. – P. 473–483.
113. Deniard-Courant S. Crystal structure of potassium niobium zirconium phosphate $(\text{K}_5\text{Nb}_6\text{Zr}_2\text{P}_5\text{O}_{34})$ / S. Deniard-Courant, Y. Piffard, M. Tournoux // *Rev. Chim. Min.* – 1987. – Vol. 24, No. 3 – P. 276–287.
114. Alekseeva O.A. Crystal Structure of $\text{K}_{2.47}\text{Nb}_{2.85}\text{Ti}_{1.15}\text{P}_{2.5}\text{O}_{17}$. / O.A. Alekseeva, N.I. Sorokina, M.K. Blomberg, I.A. Verin, T.Yu. Losevskaya, V.I.

Voronkova, V.K. Yanovskii, V.I. Simonov // *J. Crystallogr. Reports.* – 2001. – V. 46. – P. 176–181.

115. Alekseeva O.A. Synthesis and X-ray Diffraction Study of $K_{2.92}Nb_{2.58}Ti_{1.42}P_{2.5}O_{17}$ Single Crystals. / O.A. Alekseeva, N.I. Sorokina, I.A. Verin, T.Yu. Losevskaya, V.I. Voronkova, V.K. Yanovskii, V.I. Simonov // *J. Crystallogr. Reports.* – 2001. – V. 46. – P. 741–747.

116. Leclaire A. A Niobium Silicophosphate Belonging to the Niobium Phosphate Bronze Series: $K_4Nb_8P_4SiO_{34}$ / A. Leclaire, M.M. Borel, J. Chardon, A. Grandin, B. Raveau // *Acta Crystallogr.* – 1992. – V. C48. – P. 1744–1747.

117. Gueho C. Structure of $Ba_{0.84}Rb_3Nb_5P_5O_{34}$ / C. Gueho, M.M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau // *Acta Crystallogr.* – 1992. – V. C48. – P. 2066–2067.

118. Berrah F. Two Closely Related Intersecting Tunnel Structures: The Monophosphates $K_3V_{1.4}W_{2.6}O_9(PO_4)_2$ and $K_3Nb_3WO_9(PO_4)_2$ / F. Berrah, D. Mezaoui, A. Guesdon, M.M. Borel, A. Leclaire, J. Provost, B. Raveau // *J. Chem. Mater.* – 1998. – V. 10. – P. 543–549.

119. Dey K.R. Crystal structure of caesium niobium tungsten bronzes, $Cs_{0.23}(Nb_{0.09}W_{0.91})O_3$ and $Cs_{0.29}(Nb_{0.10}W_{0.90})O_3$ / K.R. Dey, T.M. Gesing, C.H. Ruescher, A. Hussain // *Z. Kristallogr.* – 2002. – V. 217. – P. 461–462.

120. Costentin G. A large family of niobium phosphates with the $Ca_{0.5}Cs_2Nb_6P_3O_{24}$ structure. / G. Costentin, M.M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau // *Mat. Res. Bull.* – 1991. – V. 26. – P. 301–307.

121. Leclaire A. A phosphoniobate with an intersecting tunnel structure related to pyrochlore: $Rb_3Nb_5P_2O_{19}$ / A. Leclaire, M.M. Borel, J. Chardon, B. Raveau // *J. Solid State Chem.* – 1994. – V. 111. – P. 26–32.

122. Bushiri M.J. Raman and infrared spectral analysis of thallium niobyl phosphates: $Tl_2NbO_2PO_4$, $Tl_3NaNb_4O_9(PO_4)_2$ and $TlNbOP_2O_7$ / M.J. Bushiri, R.S. Jayasree, M. Fakhfakh, V.U. Nayar // *Mater. Chem. Phys.* – 2002. – V. 73, No. 2–3 – P. 179–185.

123. Michel C. Nouveaux échangeurs cationiques avec une structure à tunnels entrecroisés: les niobates et tantalates $A_{10}M_{29.2}O_{78}$ et $A_{10}M_{29.2}O_{78} \cdot 10H_2O$ / C. Michel // J. Solid State Chem. – 1978. – V. 25. – P. 251–261.
124. Gasperin M. Synthèse d'une nouvelle famille d'oxydes doubles: $A_8+B_{22.5}+O_{59}$. Structure du composé à thallium et niobium / M. Gasperin // Acta Crystallogr. – 1977. – V. B33. – P. 398–402.
125. Gasperin M. Un niobate de thallium de type 'bronze hexagonal' excédentaire en cations / M. Gasperin // Acta Crystallogr. – 1977. – V. B33. – P. 2306–2308.
126. Bhide V. A new GTB-type thallium niobate / V. Bhide, M. Gasperin // Acta Crystallogr. – 1979. – V. B35. – P. 1318–1321.
127. Wallez G. Stereochemical Activity of Thallium (I) Lone Pair in the Tridymite-Related Compounds $TlBePO_4$ and $TlBeAsO_4$ / G. Wallez, S. Jaulmes, A. Elfakir, M. Quarton // J. Solid State Chem. – 1995. – V. 114. – P. 123–128.
128. Barnes P.W. Exploring structural changes and distortions in quaternary perovskites and defect pyrochlores using powder diffraction techniques: dissertation presented in partial fulfillment of the requirements for the degree doctor of philosophy / P.W. Barnes. – Ohio, 2003. – 255 p.
129. Labbe P. Etude comparative des structures M_xWO_3 de type bronze hexagonal. I. Analyse structurale des bronzes de composition $M_{0.30}WO_3$. Stéréochimie des éléments $M = Rb^I, Tl^I$ et In^I / P. Labbe, M. Goreaud, B. Raveau, J.C. Monier // Acta Crystallogr. – 1978. – V. B34. – P. 1433–1438.
130. Benabbas A. A niobium phosphate "bronze" closely related to the $Ba_3Nb_6Si_4O_{26}$ structure: $Na_6Nb_8P_5O_{35}$ / A. Benabbas, M.M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau // J. Solid State Chem. – 1991. – V. 92. – P. 51–56.
131. Gueho C. A new series of phosphates with the $Na_6Nb_8P_5O_{35}$ structure / C. Gueho, M.M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau // Europ. J. Solid State Inorg. Chem. – 1992. – V. 29. – P. 1253–1261.
132. Choisnet J. De nouveaux oxydes a reseau forme d'octaedres NbO_6 (TaO_6) et de groupes Si_2O_7 : Les phases $A_3Ta_6Si_4O_{26}$ ($A = Ba, Sr$) et $K_6M_6Si_4O_{26}$ ($M = Nb, Ta$)

/ J. Choisnet, N. Nguyen, D. Groult, B. Raveau // *Mat. Res. Bull.* – 1976. – V. 11. – P. 887–894.

133. Shannon J. The structure of barium silicon niobium oxide, $\text{Ba}_3\text{Si}_4\text{Nb}_6\text{O}_{26}$: A Compound with Linear Silicon-Oxygen-Silicon Groups / J. Shannon, L. Katz // *Acta Crystallogr.* – 1970. – V. B26. – P. 105–109.

134. Fakhfakh M. The Layered Compound $\text{Ti}_2\text{NbO}_2\text{PO}_4$: Synthesis and Crystal Structure / M. Fakhfakh, M.F. Zid, N. Jouini, M. Tournoux // *J. Solid State Chem.* – 1993. – V. 102. – P. 368–374.

135. Costentin G. $\text{BaNb}_7\text{P}_6\text{O}_{33}$: A Niobium Monophosphate with a Tunnel Structure Related to HTBs and ITBs. / G. Costentin, M.M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau // *J. Solid State Chem.* – 1991. – V. 93. – P. 46–52.

136. Benabbas A. $\text{Na}_{2-x}\text{Nb}_7\text{P}_4\text{O}_{29}$: A Phosphate Niobium Bronze Intergrowth of the Members $m = 3$ and $m = 4$ of the MPTB's Series $\text{Na}_x(\text{NbO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$ / A. Benabbas, H. Leligny, M.M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau // *J. Solid State Chem.* – 1992. – V. 101. – P. 137–144.

137. Costentin G. Phosphate niobium bronzes and bronzoids with the MPTBP structure: $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ and $\text{Na}_{4-x}\text{A}_x\text{Nb}_7\text{MP}_4\text{O}_{32}$ fourth members of the series $\text{A}_x(\text{PO}_2)_4(\text{NbO}_3)_{2m}$ / G. Costentin, M.M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau // *Mat. Res. Bull.* – 1991. – V. 26. – P. 1051–1057.

138. Serra D.L. $\text{CaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$: A New Calcium Niobium (V) Oxophosphate with a Quasi-One-Dimensional Structure. / D.L. Serra, Sh.-J. Hwu // *J. Solid State Chem.* – 1992. – V. 98. – P. 174–180.

139. Benabbas A. A Niobium Phosphate Bronze Closely Related to the Tungsten Phosphate Bronzes Family: $\text{Na}_4\text{Nb}_8\text{P}_6\text{O}_{35}$ / A. Benabbas, M.M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau // *J. Solid State Chem.* – 1990. – V. 89. – P. 75–82.

140. Borel M.M. Phosphates of Mixed Valent Transition Elements / M.M. Borel, M. Goreaud, A. Grandin, Ph. Labbe, A. Leclaire, B. Raveau // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* – 1991. – V. 28. – P. 93–129.

141. Raveau B. Niobium phosphate bronzes – structural relationships with pure octahedral oxygen tungsten bronzes / B. Raveau, M. M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire // *Int. J. Modern Phys.* – 1993. – V. B7. – P. 4109–4143.
142. Greenblatt M. Phosphate tungsten bronzes – a new family of quasi-low-dimensional metallic oxides / M. Greenblatt // *Int. J. Modern Phys.* – 1993. – V. B7. – P. 3937–3971.
143. Benabbas A. Magnetic and Transport Properties of Some Mixed-Valent Niobium Phosphates / A. Benabbas, J. Provost, M.M. Borel, A. Leclier, B. Raveau // *Chem. Mater.* – 1993. – V. 5. – p. 1143–1149.
144. Xu J. Crystal Growth, Electrical, and Magnetic Properties of Niobium Phosphate Bronze: $\text{Na}_{2+x}\text{P}_4\text{Nb}_6\text{O}_{26}$ / J. Xu, M. Greenblatt // *J. Solid State Chem.* – 1996. – V. 121. – P. 273–277.
145. Wu K. Absorption-Edge Calculations of Inorganic Nonlinear Optical Crystals / K. Wu, C. Chen // *Appl. Phys.* – 1992. – V. A54. – P. 209–220.
146. Dalton L.R. Synthesis and Processing of Improved Organic Second-Order Nonlinear Optical Materials for Applications in Photonics / L. R. Dalton, A. W. Harper, R. Ghosn, W. H. Steier, M. Ziari, H. Fetterman, Y. Shi, R. V. Mustacich, A. K.-Y. Jen, K. J. Shea // *Chem. Mater.* – 1995. V. 7. – P. 1060–1081.
147. Agullo-Lopez F. *Electrooptics: Phenomena, Materials and Applications*; / F. Agullo-Lopez, J. M. Cabrera, F. Agullo-Rueda // Academic Press: New York. – 1994.
148. Nelmes R.J. Structural studies of KDP and the KDP-type transition by neutron and x-ray diffraction: 1970-1985 / R.J. Nelmes // *Ferroelectrics.* – 1987. – V. 71. – P. 87–123.
149. Kumazawa S. Nuclear density distribution in KH_2PO_4 determined by the combined software system / S. Kumazawa, S. Yamamurab, E. Nishiboric, M. Takatad, M. Sakatac, F. Izumie, Y. Ishii // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1999. – V. 60. – P. 1407–1409.
150. Bierlein Y.D. Electro-optic and dielectric properties of KTiOPO_4 / Y.D. Bierlein, C.B. Arweiler // *Appl. Phys. Lett.* – 1986. – V. 49 – P. 917–919.

151. Crosnier M.P. The potassium niobyl cyclotetrasilicate $K_2(NbO)_2Si_4O_{12}$ / M.P. Crosnier, D. Guyomard, A. Verbaere, Y. PiVard and M. Tournoux // *J. Solid State Chem.* – 1992. – V. 98. – P. 128–132.
152. Akella A. Crystal Chemistry of Noncentrosymmetric Alkali-Metal Nb and Ta Oxide Pyroborates / A. Akella, D.A. Keszler // *J. Solid State Chem.* – 1995. – V. 120. – P. 74–79.
153. Long N.J. Organometallic Compounds for Nonlinear Optics—The Search for En-light-enment! / N.J. Long // *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.* – 1995. – V. 34. – P. 21–38.
154. Thomas P.A. Crystal structure and nonlinear optical properties of $KSnOPO_4$ and their comparison with $KTiOPO_4$ / P. A. Thomas, A. M. Glazer and B. E. Watts // *Acta Crystallogr.* – 1990. – V. B46. – P. 333–343.
155. Hamoumi M. Luminescence of ions with d^{10} configuration in compositions with the $KTiOPO_4$ structure / M. Hamoumi, M. Wiegel, G. Blasse, J.F. Favard, Y. Piffard // *Mat. Res. Bull.* – 1992. – V. 27. – P. 699–703.
156. Rangan K.K. ChemInform Abstract: Soft-Chemical Synthesis of New Non-Linear Optical (NLO) Materials, $K_{0.5}M_{0.5}Ti_{0.5}OPO_4$ (M : Nb, Ta), Related to $KTiOPO_4$ / K.K. Rangan, B.R. Prasad, C.K. Subramanian, J. Gopalakrishnan // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1994. – V. 25. –P005–P008.
157. Thomas P.A. A niobium-doped analogue of potassium titanate phosphate ($KTiOPO_4$); structural and nonlinear optical properties / P.A. Thomas, B.E. Watts // *Solid State Commun.* – 1990. – V. 73, No. 2 – P. 97–100.
158. Cheng L.T. Blue light generation using bulk single crystals of niobium-doped $KTiOPO_4$ / L.T. Cheng, L.K. Cheng, R.L. Harlow, J.D. Bierlein // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – V. 64, No. 2 – P.155–157.
159. Pat. 5311352 USA, IPS G02F1/35 Increasing the birefringence of KTP and its isomorphs for type II phase / Bierlein J.D., Cheng L.K., Cheng L.A.; assignee E. I. Du Pont de Nemours and Company.–No. 07/995439; filing date 23.12.92; publication date 10.05.94.

160. Wei J. Research on the growth and some properties of niobium-doped KTiOPO_4 crystals / J. Wei, J. Wang, Y. Liu, Z. Shao, Wang C., Q. Guan, M. Jiang // *Rengong Jingti Xuebao*. – 1995. – V. 24, No. 4 – P. 291–296.
161. Wei J.-Q. Growth, defects and non-critical phase matching of Nb-doped KTP crystals / J.-Q. Wei., J.-Y. Wang, Y.-G. Liu, C.-Q. Wang, Z.-S. Shao, Q.-C. Guan, M.-H. Jiang // *Chin. Phys. Lett.* – 1996. – V. 13, No. 3 – P. 203–206.
162. Shen H. Measurement of refractive indices and thermal refractive-index coefficients of 7.5-mol.% Nb:KTiOPO₄ crystal / H. Shen, D. Zhang, W. Liu, W. Chen, G. Zhang, G. Zhang, W. Liu // *Appl. Opt.* – 1999. – V. 38, No. 6 – P. 987–990.
163. Zhang D. Crystal growth and second harmonic generation properties of Nb:KTP crystal / D. Zhang, H. Shen, W. Liu, G. Zhang, W. Chen, G. Zhang, R. Zeng, C. Huang // *Rengong Jingti Xuebao*. – 1999. – V. 28, No. 3 – P. 298–302.
164. Zhang D.Y. The expressions of the principal thermal refractive index coefficients of 7.5 mol.% Nb:KTiOPO₄ crystals / D.Y. Zhang, H.Y. Shen, W. Liu, G.F. Zhang, W.Z. Chen, G. Zhang, R.R. Zeng, C.H. Huang, W.X. Lin, J.K. Liang // *Opt. Commun.* – 1999. – V. 168, No. 1–4 – P. 111–115.
165. Zhang D. Nb:KTiOPO₄ crystals producing blue coherent radiation and θ° noncritical phase matched second harmonic generation for Nd:YAG 1.0642 μm laser / D. Zhang, H. Shen, W. Liu, G. Zhang, W. Chen, G. Zhang, R. Zeng, C. Huang, W. Lin, J. Liang // *Guangzi Xuebao*. – 1999. – V. 28, No. 8 – P. 688–691.
166. Kagashima K. Phase-matching properties of niobium-doped KTiOPO_4 (KTP) / K. Kagashima, L. Liu // *Reza Kenkyu*. – 1999. – V. 27, No. 9 – P.638–641.
167. Hutton K.B. Growth and characterization of tantalum- and niobium-doped KTP / K.B. Hutton, R.C.C. Ward, C.F. Rae, M.H. Dunn, P.A. Thomas, C. Eaton // *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering* – 2000. – Vol. 3928 – P.77–85.
168. Zhang D.Y. The principal refractive indices and nonlinear optical phase matched properties of Nb:KTP crystals / D.Y. Zhang, H.Y. Shen, W. Liu, G.F.

- Zhang, W.Z. Chen, G. Zhang, R. Zeng, C.H. Huang, W.X. Lin, J.K. Liang // *Opt. Mater.* – 2000. – V. 15, No. 2 – P. 99–102.
169. Zhang K. Jiang S., Wang X. Growth and spectral characteristics of doubly doped KTP-type series crystals / K. Zhang, W. Yao, X. Chang, H. Zang, W. Xiao, S. Jiang, X. Wang // *Beijing Gongye Daxue Xuebao.* – 2000. – V. 26, No. 2 – P. 20–26.
170. Лосевская Т.Ю. Структура и свойства кристаллов титанил- фосфата калия с примесью ниобия / Т.Ю. Лосевская, О.А. Алексеева, В.К. Яновский, В.И. Воронкова, Н.И. Сорокина, В.И. Симонов, С.Ю. Стефанович, С.А. Иванов, С. Эрикссон, С.А. Зверьков // *Кристаллография.* – 2000. – Т. 45. – С. 809–813.
171. Liu W. Studies on the phase-matching condition and the cut-off wavelength of Nb:KTiOPO₄ crystal / W. Liu, H.Y. Shen, G.F. Zhang, D.Y. Zhang, G. Zhang, W.X. Lin, R.R. Zeng, C.H. Huang // *Opt. Commun.* – 2000. – V. 185. – P. 191–196.
172. Cheng L.T. Blue light generation using bulk single crystals of niobium-doped KTiOPO₄ / L.T. Cheng, L.K. Cheng, R.L. Harlow, J.D. Bierlein // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – V. 64. – P. 155–157.
173. Wei J. Growth, Defects and Non-critical Phase Matching of Nb Doped KTP Crystals / J. Wei, J. Wang, Y. Liu, Ch. Wang, Z. Shao, Q. Guan, M. Jiang // *Chin. Phys. Lett.* – 1996. – V. 13. – P. 203–206.
174. Wang J. Synthesis and characterization of $M_x\text{Nb}_4\text{P}_2\text{O}_{17}$ / J. Wang, J. Liu, Y. Huo, H. Liu, Z. Yang, P. Fu // *Prog. Crystal Growth and Charact.* – 2000. – V. 40. – P. 133–136.
175. Losevskaya T.Yu. Structure and properties of niobium-doped potassium titanyl phosphate crystals / T.Yu. Losevskaya, O.A. Alekseeva, V.K. Yanovskii, V.I. Voronkova, N.I. Sorokina, V.I. Simonov, S.Yu. Stefanovich, S.A. Ivanov, S. Eriksson, S.A. Zverkov // *Crystallogr.Rep.* – 2000. – V. 45. – P. 739–743.
176. Abe R. Photocatalytic Water Splitting into H₂ and O₂ over R₃TaO₇ and R₃NbO₇ (R = Y, Yb, Gd, La): Effect of Crystal Structure on Photocatalytic Activity

- / R. Abe, M. Higashi, Z.G. Zou, K. Sayama, Y. Abe, H. Arakawa // *J. Phys. Chem.* – 2004. – V. B108. – P. 811–814.
177. Sato S. Photodecomposition of water over Pt/TiO₂ catalyst / S. Sato, J. M. White // *Chem. Phys. Lett.* – 1980. – V. 72. – P. 83.
178. Domen K. Photocatalytic decomposition of water vapour on a NiO-SrTiO₃ catalyst / K. Domen, S. Naito, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru // *J. C. S. Chem. Commun.* – 1980. – 543 p.
179. Kaneko M. Photocatalysis science and technology / M. Kaneko, I. Okura. – New York: Springer. – 2002. – P. 294.
180. Takata T. A highly active photocatalyst for overall water splitting with a hydrated layered perovskite structure / T. Takata, K. Shinohara, A. Tanaka, M. Hara, J.N. Kondo, K. Domen // *J. Photochem. Photobiol.* – 1997. – V. A106. – P. 45.
181. Sayama K. Photocatalytic activity and reaction mechanism of Pt-intercalated K₄Nb₆O₁₇ catalyst on the water splitting in carbonate salt aqueous solution / K. Sayama, K. Yasea, H. Arakawa, K. Asakura, A. Tanaka, K. Domen, T. Onishi // *J. Photochem. Photobiol. Sect. A: Chemistry.* – 1998. – V. 114. – P. 125–135.
182. Kato H. Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure / H. Kato, K. Asakura, A. Kudo // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P. 3082.
183. Anpo M. Use of visible light. Second-generation titanium dioxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method // *Pure Appl. Chem.* – 2000. – V. 72. – P. 1787–1792.
184. Fuente M.D.H.A. Visible light-activated nanosized doped-TiO₂ photocatalysts / M.D.H.A. Fuente, A.J. Maira, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, J.C. Conesa, J. Soria // *Chem. Commun.* – 2001. – V. 24. – P. 2718–2719.
185. Yamashita H. Application of ion beam techniques for preparation of metal ion-implanted TiO₂ thin film photocatalyst available under visible light irradiation:

- Metal ion-implantation and ionized cluster beam method / H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka // *J. Synchrotron Rad.* – 2001. – V. 8. – P. 569–571.
186. T. Ohno, Photocatalytic activity of S-doped TiO₂ photocatalyst under visible light / T. Ohno, T. Mitsui, M. Matsumura // *Chem. Lett.* – 2003. – V. 32. – P. 364–365.
187. Liu Y. Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO₂ nanocatalysts / Y. Liu, X. Chen, J. Li, C. Burda // *Chemosphere.* – 2005. – V. 61. – P. 11–18.
188. Yu J.C. Synthesis and characterization of phosphated mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity / J.C. Yu, L. Zhang, Z. Zheng, J. Zhao // *Chem. Mater.* – 2003. – V. 15. – P. 2280–2286.
189. Zaleska A. Doped-TiO₂: A Review // *Recent Patents on Engineering.* – 2008. – V. 2. – P. 157–164.
190. Korosi L. Preparation and investigation of structural and photocatalytic properties of phosphate modified titanium dioxide / L. Korosi, I. Dekany // *Colloids Surf.* – 2006. – V. A280. – P. 146–154.
191. Bhaumik A. Mesoporous titanium phosphates and related molecular sieves: Synthesis, characterization and applications // *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*. – 2002. – V. 114. – P. 451–460.
192. Yang Y. A Novel Photocatalyst, BiCu₂PO₆, For Efficient Visible Light Driven Oxygen Evolution / Y. Yang, Y. Murakami, A.Y. Nosaka, Y. Nosaka // *A Zojomo. J. Mater.* – 2008. – V. 4. – P. 1–5.
193. Pat. 7015172 B2 USA, Phosphate photocatalyst comprising metal ion in d¹⁰ or d⁰ electron state / Inoue Y.; assignee Japan Science and Technology Agency. – No. 10/481794; filing date 12.06.02; publication date 30.01.03.
194. Oxford Diffraction. CrysAlisPro. Version 1.171.33.52 (release 06-11-2009 CrysAlis171.NET), Oxford Diffraction, Ltd. Abington, Oxfordshire, England, 2009.
195. Blessing R.H. An empirical correction for absorption anisotropy / R.H. Blessing // *Acta Crystallogr.* – 1995. – V. A. 51. – P. 33–38.

196. Sheldrick G. M. A short history of SHELX / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallogr.* – 2008. – V. A64. – P. 112–122.
197. Tshima K. Flux growth and characterization of layered $K_4Nb_6O_{17}$ crystals / K. Tshima, K. Horita, T. Suzuki, N. Ishizawa, S. Oishi // *Chem. Met.* – 2006. – V. 18. – P. 3693–3697.
198. Yang G. Heating Behavior and Crystal Growth Mechanism in Microwave Field / G. Yang, Y. Kong, W. Hou and Qijie Yan // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 1371–1379.
199. Tatsumisago M. Infrared Spectra of Rapidly Quenched Glasses in the Systems $Li_2O-RO-Nb_2O_5$ ($R = Ba, Ca, Mg$) / M. Tatsumisago, A. Hamada, T. Minami and M. Tanaka // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1983. – V. 66. – P. 117–119.
200. Amos T.G. Phase transition and negative thermal expansion in tetragonal $NbOPO_4$ / T.G. Amos, A. Yokochi, A.W. Sleight // *J. Solid State Chem.* – 1998. – V. 141. – P. 303–307.
201. Сорокина Н.И. Закономерные связи состав-структура-свойства в кристаллах семейства титанил-фосфата калия, установленные методами прецизионного рентгеноструктурного анализа: автореф. дис. на соискание науч. степени д-ра хим. наук: спец. 01.04.18 "Кристаллография, физика кристаллов". – М., 2006. – 46 с.
202. Gatehouse B.M. Preparation and structure refinement of KTi_3TaO_9 and $K_3TiTa_7O_{21}$ / B.M. Gatehouse, M.C. Nesbit // *J. Solid State Chem.* – 1981. – V. 39. – P. 1–6.
203. Sheldrick G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick // *Acta Cryst.* – 2008. – V. A64. – P. 112–122.
204. Abrahams S.C. Piezoelectric $K_3Ta_3B_2O_{12}$: Crystal structure at room temperature and crystal growth / S.C. Abrahams, L.E. Zyontz, J.L. Bernstein, J.P. Remeika, A.S. Cooper // *J. Chem. Phys.* – 1981. – V. 75. – P. 5456–5460.
205. Fallon G.D. Crystal Structures of Some Niobium and Tantalum Oxides. VII. $K_{4+5x}Ta_{16-x}O_{42}$ ($x = 0.3$) / G.D. Fallon, B.M. Gatehouse, L. Guddat // *J. Solid State Chem.* – 1979. – V. 29. – P. 159–163.

206. O'Keeffe M. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) database of and symbols for crystal nets. / M. O'Keeffe, M.A. Peskov, S.J. Ramsden, O.M. Yaghi // *Accts. Chem. Res.* – 2008. – V. 41. – P. 1782–1789.
207. Brown I. D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database / I. D. Brown, D. Altermatt// *Acta Cryst.* – 1985. – V. B41. – P. 244 – 247.
208. Babaryk A.A. Centrosymmetric aliovalent KTP isomorphs $KM^{III}_{0.5}Nb_{0.5}OPO_4$ ($M = Cr$ and Fe) / A.A. Babaryk, I.V. Zatovsky, V.N. Baumer, N.S. Slobodyanik, O.V. Shishkin // *Acta Cryst.* – 2006. – V. C62. P. i91–i93.
209. Kennedy B.J. Powder neutron diffraction study of the high temperature phase transitions in $NaTaO_3$ / B.J. Kennedy, A.K. Prodjosantoso, C.J. Howard // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1999. – V. 11. – P. 6319–6327.
210. Blatov V.A. Analysis of environment of alkali atoms in oxygen-containing compounds with Voronoi-Dirichlet polyhedral / V.A. Blatov, L.V. Pogildyakova, N.V. Serezhkin, // *Z. Kristallogr.* – 1998. – V. 213. – P. 202–209.
211. Petricek V. Jana2006. Structure Determination Software Programs. / V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus // Institute of Physics, Praha, Czech Republic. – 2006.
212. Ferraro P. Modulating the thickness of the resist pattern for controlling size and depth of submicron reversed domains in lithium niobate / P. Ferraro, S. Grilli // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89. – P. 133111.
213. Yashima M. Structure of Ferroelectric Silver Niobate $AgNbO_3$ / M. Yashima, S. Matsuyama, R. Sano, M. Itoh, K. Tsuda, D. Fu // *Chem. Mater.* – 2011. – V. 23. – P. 1643–1645.
214. Kurihara T. Highly Efficient Water Splitting over $K_3Ta_3B_2O_{12}$ Photocatalyst Without Loading Cocatalyst / T. Kurihara, H. Okutomi, Y. Miseki, H. Kato, A. Kudo // *Chem. Lett.* – 2006. – V. 35. – P. 274–275.
215. Sun C.-F. $BaNbO(IO_3)_5$: A New Polar Material with a Very Large SHG Response / C.-F. Sun, C.-L. Hu, X. Xu, J.-B. Ling, T. Hu, F. Kong, X.-F. Long, J.-G. Mao // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 9486–9487.

216. Kurtz S.K. A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials / S.K. Kurtz, T. T. Perry // *J. Appl. Phys.* – 1968. – V. 39. – P. 3798–3813.
217. Kato H. Highly Efficient Water Splitting into H₂ and O₂ over Lanthanum-Doped NaTaO₃ Photocatalysts with High Crystallinity and Surface Nanostructure / H. Kato, K. Asakura, A. Kudo // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P. 3082–3089.
218. 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. – V. 12. – P. 1077–1078.
219. Kudo A. Water Splitting into H₂ and O₂ on New Sr₂M₂O₇ (M = Nb and Ta) Photocatalysts with Layered Perovskite Structures: Factors Affecting the Photocatalytic Activity / A. Kudo, H. Kato, S. Nakagawa // *J. Phys. Chem.* – 2000. – V. B104. – P. 571–575.
220. Li K.W. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of layered La₂Ti₂O₇ nanosheets / K.W. Li, Y. Wang, H. Wang, M. Zhu, H. Yan // *Nanotechnology.* – 2006. – V. 17. – P. 4863.
221. Eng H.W. Investigations of the electronic structure of d0 transition metal oxides belonging to the perovskite family / H.W. Eng, P.W. Barnes, B.M. Auer, P.M. Woodward // *J. Solid State Chem.* – 2003. – V. 175. – P. 94–109.
222. Grimes C.A. Light, Water, Hydrogen. The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis / C.A. Grimes, O.K. Varghese, S. Ranjan. – New York: Springer Science+Business Media, LLC. – P. 395–398.
223. Kato H. Role of Ag⁺ Ions for Band Structures and Photocatalytic Properties of AgMO₃ (M: Ta and Nb) with the Perovskite Structure / H. Kato, N. Matsudo, H. Kobayashi, A. Kudo // *J. Phys. Chem.* – 2002. – V. B106. – P. 12441–12447.
224. Электрохимический импеданс / [Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В.]. – М.:Наука, 1991. – 336с.