Полубінський Віталій Вікторович. Назва дисертаційної роботи: "Синтез, будова і властивості шаруватих оксидних сполук і фаз типу AnBn-1O3n та An+1BnO3n+1"

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

ПОЛУБІНСЬКИЙ ВІТАЛІЙ ВІКТОРОВИЧ

УДК 546.32`42`43`65`63`68`72`824`814`83`882`883 + 548.312.3

СИНТЕЗ, БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ ОКСИДНИХ СПОЛУК І

ФАЗ ТИПУ AnBn-1O3n ТА An+1BnO3n+1

02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Науковий керівник

Тітов Юрій Олександрович

доктор хімічних наук,

старший науковий співробітник

Київ – 2015

2

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ ..................................... 5

ВСТУП ...................................................................................................................... 6

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ......................................................................... 12

1.1. Загальна характеристика сполук типу AnBn-1O3n та An+1BnO3n+1 з ШПС …. 12

1.2. Методи синтезу та особливості утворення сполук типу AnBn-1O3n та

An+1BnO3n+1 з ШПС ................................................................................................... 18

1.3. Будова ШПС сполук типу AnBn-1O3n та An+1BnO3n+1 ................................... 23

1.4. Ізоморфізм сполук типу AnBn-1O3n та An+1BnO3n+1 з ШПС ........................... 28

1.5. Властивості сполук та фаз типу AnBn-1O3n та An+1BnO3n+1 з ШПС ................ 30

Короткі висновки …………………………………………………………………. 35

РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАСТОСОВАНИХ МЕТОДИК СИНТЕЗУ

ТА ОСНОВНИХ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ .................................................... 36

2.1. Основні методи синтезу сполук типу AnBn-1O3n та An+1BnO3n+1 з ШПС …. 36

2.2. Основні методи дослідження ……………………………………………….. 38

РОЗДІЛ 3. ОКСИДНІ СПОЛУКИ І ФАЗИ ТИПУ AnBn-1O3n ………………….. 44

3.1. Пошук нових сполук типу AnBn-1O3n з ШПС в системах

AnBn-1O3n – АВО3……………………………………..……..................................... 44

3.1.1. Системи А4В3О12 + ABO3 ………………………………………………….. 44

3.1.1.1. Системи La4Ti3O12 + A

IB

VO3 (A

I

= Na, K, B

V

= Nb, Ta) …………………. 44

3.1.1.2. Системи La4Ti3O12 + A

IIB

IVO3 (A

II

= Sr, Ba, B

IV

= Sn, Zr)……………….. 45

3.1.1.3. Системи A

II

3LaBV

3O12 + A

IB

VO3 (A

I

= Na, K, A

II

= Sr, Ba, B

V

= Nb,

Ta)…………………………………………………………………………………… 45

3.1.1.4. Системи A

II

3LaBV

3O12 + A

IIB

IVO3 (A

II

= Sr, Ba, B

IV

= Ti, Zr, Sn,

B

V

= Nb, Ta) ………………………………………………………………………... 45

3.1.1.5. Системи A

II

3LaBV

3O12 + A

IIIB

IIIO3 (A

II

= Sr, Ba, A

III

= La, B

III

= Ga, Fe,

Sc, In, B

V

= Nb, Ta)…………………………………………………………………. 46

3.1.2. Системи А5В4О15 + ABO3 …………………………………………………... 46

3.1.2.1. Системи A

II

5B

V

4O15 + A

IB

VO3 (A

I

= Na, K, A

II

= Sr, Ba, B

V

= Nb, Ta) …... 46

3

3.1.2.2. Системи A

II

5B

V

4O15 + A

IIB

IVO3 (A

II

= Sr, Ba, B

IV

= Sn, Zr, B

V

= Nb, Ta)… 47

3.1.2.3. Системи A

II

5B

V

4O15 + A

IIIB

IIIO3 (A

II

= Sr, A

III

= La, Ba, B

III

= Ga, Fe, Sc,

In, B

V

= Nb, Ta) ……………………………………………………………………. 47

3.2. Синтез та кристалічна структура сполук типу AnBn-1O3n з ШПС………….. 48

3.2.1. Синтез та кристалічна структура тришарового Sr3LaNb3O12 …………….. 48

3.2.2. Синтез та кристалічна структура п’ятишарових Ba6B

V

4SnO18

(B

V

= Nb, Ta) ……………………………………………………………………….. 53

3.2.3. Синтез та кристалічна структура п’ятишарових Sr6Nb4B

IVO18

(B

IV

= Sn, Zr)………………………………………………………………………... 56

3.2.4. Синтез та кристалічна структура п’ятишарового Ba5KNb5O18 …………... 62

3.3. Особливості механізмів утворення сполук типу AnBn-1O3n з ШПС……….. 64

3.3.1. Особливості утворення тришарових сполук типу A

II

3LnBV

3O12

(A

II

= Sr, Ba, Ln = La, Nd, B

V

= Nb, Ta) із систем сумісноосаджених

гідроксикарбонатів ………………………………………………………………. 65

3.3.2. Послідовності фазоутворення в системах сумісноосаджених

компонентів із співвідношенням A

II

: La : B

V

= 3 : 1 : 3 (A

II

= Ca, Pb,

B

V

= Nb, Ta) ……………………………………………………………………….. 68

3.3.3. Особливості утворення чотиришарових сполук Ba5B

V

4O15

(B

V

= Nb, Ta) із систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів ………………. 69

3.3.4. Особливості утворення п’ятишарових сполук типу Ba6B

V

4SnO18

(B

V

= Nb, Ta) із систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів ………………. 70

3.4. Ізоморфні заміщення атомів в ШПС сполук типу AnBn-1O3n (n = 4 - 6) ….. 75

3.4.1. Ізовалентне заміщення атомів титану в ШПС BaxLa4Ti3+xO12+3x

(x = 0, 1, 2) та гетеровалентне заміщення атомів А- і В-позицій в ШПС

Ba5B

V

4O15 (B

V

= Nb, Ta)…………………………………………………………… 75

3.4.2. Кристалохімічні критерії існування сполук типу AnBn-1O3n з ШПС ……. 75

Короткі висновки …………………………………………………………………. 79

РОЗДІЛ 4. ОКСИДНІ СПОЛУКИ ТИПУ An+1BnO3n+1…………..……………… 81

4.1. Пошук нових сполук типу An+1BnO3n+1 з ШПС ………………..…………... 81

4.1.1. Пошук нових одношарових сполук типу Sr3LnBIIIB

IVO8 (B

III

= Sc, In,

4

B

IV

= Ti, Sn) ………………………………………………………………………… 81

4.1.2. Пошук нових двошарових сполук типу A

II

2LnBIIIB

IVO7 (A

II

= Ca, Sr, Ba,

B

III

= In, Sc, Fe, Ga, B

IV

= Sn, Ti, Zr) ……………………………………………… 82

4.1.3. Пошук нових тришарових сполук типу А4В3О10 (А = Sr, Ba, La, B = Sc,

In, Ti, Sn) ………………………………………………………………………….. 84

4.2. Ізовалентне заміщення атомів скандію у двошарових скандатах

A

IILn2Sc2O7 (AII = Ba, Sr) …………………………………………………………. 85

4.3. Синтез та кристалічна структура сполук типу (A,A

I

)n+1(B,B

I

)nO3n+1 з ШПС. 88

4.3.1. Синтез та кристалічна структура Sr3LnBIIITiO8 (B

III

= Sc, In) …………… 88

4.3.2. Синтез та кристалічна структура Sr3LnBIIISnO8 (B

III

= Sc, In) …………... 92

4.3.3. Синтез та кристалічна структура Sr2LnInTiO7 …………………………… 95

4.3.4. Синтез та кристалічна структура Sr2LnScTiO7 …………………………… 98

4.3.5. Синтез та кристалічна структура Sr2LnBIIISnO7 (BIII = Sc, In) …………... 102

4.3.6. Синтез та кристалічна структура ВаLn2ScInO7 (Ln = La, Pr, Nd, Sm,

Eu)………………………………………………………………………………….. 106

4.4. Кристалохімічні критерії існування одно- та двошарових сполук

сімейства An+1BnO3n+1 …………………………………………………………….. 112

Короткі висновки………………………………………………………………….. 115

РОЗДІЛ 5. ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК ТИПУ AnBn-1O3n та An+1BnO3n+1 з

ШПС……………………………………………………………………………..… 118

5.1. Електрофізичні властивості сполук типу (A,A

I

)n+1(B,B

I

)nO3n+1..................... 118

5.2. Люмінесцентні властивості сполук типу AnBn-1O3n та

(A,A

I

)n+1(B,B

I

)nO3n+1……………………………………………………………….. 135

5.2.1. Люмінесцентні властивості A

II

3LaBV

3O12 (АІІ

= Sr, Ba, B

V

= Nb, Ta)…… 135

5.2.2. Люмінесцентні властивості Sr3LnInSnO8 (Ln = Pr, Nd)………………….. 142

Короткі висновки………………………………………………………………….. 146

ВИСНОВКИ ............................................................................................................. 148

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .............................................................. 151

ДОДАТОК А ............................................................................................................ 179

ДОДАТОК Б ............................................................................................................ 196

5

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ШПС шарувата перовськітоподібна структура

сполуки RP сполуки Руддлесдена – Поппера

СОГК cумісноосаджені гідроксикарбонати

СОГО cумісноосаджені гідроксиоксалати

СЗН cпільнозакристалізовані нітрати

СОК cумісноосаджені компоненти

СОГ cумісноосаджені гідроксиди

ПС перовськіт

ПХ пірохлор

ФЛ флюоріт

ТВБ тетрагональна вольфрамова бронза

Пр.гр. просторова група

RW, RВ фактори недостовірності

РФА рентгенофазовий аналіз

КЧ координаційне число

ГДГ генерація другої гармоніки

I2

інтенсивність сигналу генерації другої гармоніки лазерного

випромінювання

СВЗ сумa валентностей зв’язків

6

ВСТУП

Актуальність теми. Одним із пріоритетних напрямків сучасної неорганічної

хімії є синтез та дослідження нових оксидних сполук для створення функціональних

матеріалів на їх основі. Дослідження відомих на даний час представників сімейств

оксидних сполук загального складу AnBn-1O3n та An+1BnO3n+1 з шаруватою

перовськітоподібною структурою (ШПС) показали наявність у них комплексу

цінних фізико-хімічних властивостей (електрофізичні, оптичні, магнітні,

каталітичні, іоннообмінні та інші) що дозволяє віднести їх до перспективних

поліфункціональних матеріалів сучасної науки та техніки.

Одними із перспективних областей практичного застосування сполук сімейства

AnBn-1O3n з ШПС є мікрохвильова техніка та люмінесцентні матеріали. Проте досі

основним способом їх синтезу є високотемпературний твердофазний синтез, який не

дозволяє одержувати як високогомогенні матеріали з добре відтворюваними

діелектричними властивостями, так і рівномірно розподілювати легуючі

мікродобавки. Тому однією з актуальних задач є розробка фізико-хімічних основ

одержання сполук і фаз сімейства AnBn-1O3n з ШПС із застосуванням

низькотемпературних хімічних методів синтезу, які забезпечують стехіометричність

кінцевого продукту та відтворюваність його характеристик.

Невелика кількість відомих представників сімейства AnBn-1O3n зумовлює

проведення систематичних досліджень можливостей синтезу нових сполук та фаз

цього сімейства, встановлення критеріїв їх утворення і існування, особливостей

будови їх ШПС та властивостей.

Чисельність відомих представників сполук і фаз сімейства An+1BnO3n+1 в

порівнянні зі сполуками сімейства AnBn-1O3n значно більша. Переважну їх частину

становять сполуки з різними атомами в А – позиції ШПС складу (A,AI

)n+1BnO3n+1, a

кількість відомих сполук сімейства An+1BnO3n+1, які містять в В-позиції ШПС

різнотипні за розмірами та величинами електронегативностей катіони металів

незначна. В той же час відомо, що саме характеристики атомів В-позиції є одним із

головних факторів, які обумовлюють наявність та параметри певних фізико-

7

хімічних властивостей сполук з перовскітним типом структури. Тому синтез та

дослідження нових сполук загального складу (A,АI

)n+1(B,ВI

)nO3n+1 має безсумнівне

наукове та практичне значення.

Таким чином, актуальність теми визначається необхідністю досліджень

направлених на синтез нових сполук та фаз сімейств AnBn-1O3n та An+1BnO3n+1 з ШПС,

встановлення закономірностей їх утворення при застосуванні низькотемпературних

енергозберігаючих методів синтезу, визначення особливостей їх будови, та

встановлення властивостей одержаних матеріалів.

Зв`язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна

робота виконана у рамках науково-дослідної роботи, що проводиться на кафедрі

неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка:

“Синтез неорганічних та координаційних сполук для створення нових

функціоналізованих матеріалів” (номер держреєстрації 0111U005046, 2011–2015 р.).

Мета і задачі дослідження. Метою даної роботи було пошук, синтез,

дослідження процесів утворення і визначення кристалічної будови сполук та фаз

сімейств AnBn-1O3n і An+1BnO3n+1 з ШПС, встановлення зв`язків між складом та

будовою їх ШПС, визначення критеріїв їх існування і дослідження їх деяких

властивостей.

Основні задачі дослідження:

1. Провести системні дослідження можливості утворення нових чотири- і

п’ятишарових сполук сімейства AnBn-1O3n та одно-, два- та тришарових сполук

сімейства An+1BnO3n+1 із різнотипними катіонами у В-позиції ШПС.

2. Синтезувати нові сполуки загального складу AnBn-1O3n та (A,A

I

)n+1(B,ВI

)nO3n+1 з

ШПС, визначити їх кристалічну структуру і встановити кореляції

склад – особливості будови ШПС та кристалохімічні фактори, які обумовлюють

морфотропний перехід ШПС у ізоморфних рядах цих сполук.

3. Встановити закономірності утворення сполук типу AnBn-1O3n з n = 4, 5 та 6 з ШПС

із систем сумісноосаджених компонентів.

4. Визначити умови та встановити границі різних типів ізоморфних заміщень атомів

А- та В-позицій ШПС сполук типу AnBn-1O3n з n = 4, 5 та встановити можливість

8

ізовалентного заміщення атомів В-позиції ШПС двошарових скандатів

A

IILn2Sc2O7 (AII = Ba, Sr).

5. Встановити критерії реалізації сполук та ізоморфнозаміщених фаз типів AnBn-1O3n

та An+1BnO3n+1.

6. Дослідити електрофізичні та люмінесцентні властивості синтезованих сполук

загального складу AnBn-1O3n і (A,A

I

)n+1(B,ВI

)nO3n+1 та встановити можливість їх

практичного використання.

Об`єкти дослідження: три-, чотири- та п’ятишарові сполуки і

ізоморфнозаміщені фази складу AnBn-1O3n (А = Na, K, Ba, Sr, Ca, Pb, Ln, В = Ga, Fe,

Sc, In, Ті, Sn, Zr, Nb, Ta) з ШПС та одно-, дво- та тришарові сполуки та

ізоморфнозаміщені фази складу (A,A

I

)n+1(B,ВI

)nO3n+1 (А = Ba, Sr, Ca, Ln, В = Ga, Fe

Sc, In, Ti, Sn, Zr) з ШПС і матеріали на їх основі.

Предмет експериментального дослідження: особливості формування ШПС

сполук типу AnBn-1O3n із систем сумісноосаджених компонентів, ізоморфні

заміщення у ШПС сполук сімейств AnBn-1O3n і An+1BnO3n+1, будова синтезованих

сполук загального складу AnBn-1O3n і (A,A

I

)n+1(B,ВI

)nO3n+1 та електрофізичні і

люмінесцентні властивості одержаних матеріалів.

Методи дослідження. Методи рентгенівської порошкової дифракції

(рентгенофазовий аналіз, метод Рітвельда), диференціальна термогравіметрія,

хімічний аналіз та методи дослідження люмінесцентних та нелінійно – оптичних

(генерація другої гармоніки лазерного випромінювання) характеристик.

Дослідження електрофізичних властивостей одержаних матеріалів проведено

методом імпедансної спектроскопії.

Наукова новизна одержаних результатів.

- Установлено основні закономірності синтезу сполук сімейства AnBn-1O3n з

різнотовщинною (n = 4 – 6) ШПС із аморфних систем сумісноосаджених

компонентів. Показано, що їх утворення відбувається за різнотипними

механізмами, а характер послідовності фазових перетворень та температурні

інтервали формування ШПС визначаються складом сполук і товщиною

перовськітоподібних блоків ШПС.

9

- Вперше проведено систематичний пошук та синтез нових сполук сімейства

AnBn-1O3n з багатошаровою (n = 5 і 6) ШПС в 41 системі складу А4В3О12 + ABO3 та

28 системах складу A5B4O15 + АВО3 (А = Na, K, Ba, Sr, La, B = Ga, Fe, Sc, In, Ті,

Sn, Zr, Nb, Ta)) та одержано 4 нові сполуки сімейства AnBn-1O3n з ШПС. Виявлені

фактори, які визначають можливість утворення сполук сімейства AnBn-1O3n з

ШПС.

- Встановлено границі областей із ШПС в 40 рядах очікуваних сполук складу

(A

II

,Ln)n+1(B

III,ВIV)nO3n+1 (A

II

= Ca, Sr, Ba, B

III

= In, Sc, Fe, Ga, B

IV

= Sn, Ti, Zr,

n = 1 - 3) та в системах складу ВаLn2Sc2-xInxO7 (Ln = La - Gd), SrLa2Sc2-xInxO7 і

виявлені залежності між розмірними параметрами катіонів типу А і В,

протяжністю області із ШПС та фазовим складом зразків. Одержано 29 нових

представників сімейства сполук An+1ВnO3n+1 складу (A

II

,Ln)n+1(B

III

,В

IV)nO3n+1

(A

II

= Sr, Ba, B

III

= Sc, In, B

IV

= Ti, Sn, n = 1 i 2) з ШПС.

- Визначено та проаналізовано кристалічну структуру 6 сполук сімейства AnBn-1O3n

та 24 представників сімейства сполук An+1BnO3n+1, виявлено взаємозв’язки склад,

спосіб синтезу, розміри та заряд катіонів – будова ШПС, а також встановлено

фактори, які обумовлюють руйнацію ШПС в ізоморфних рядах сполук AnBn-1O3n,

(Sr,Ln)n+1(B

III,ВIV)nO3n+1 та ВаLn2ScInO7.

- Встановлено необхідні кристалохімічні критерії існування сполук та фаз сімейств

AnBn-1O3n (n = 4 – 8) та An+1BnO3n+1 (A

II

,Ln)n+1B

III

nO3n+1 і (A

II

,Ln)n+1(B

III,ВIV)nO3n+1,

(n = 1, 2)), які враховують геометричний фактор та величини іонності зв`язків

А – О і В – О у кристалах.

- Показано зв'язок фотолюмінесцентних властивостей шаруватих сполук

A

II

3LaВ

V

3O12 (АІІ

= Sr, Ba, ВV

= Nb, Ta) із особливостями їх кристалічної будови

та складу. З’ясовано, що власну фотолюмінесценцію Sr3PrInSnO8 і Sr3NdInSnO8

обумовлюють дефекти їх кристалічної решітки.

Практичне значення одержаних результатів.

- На основі встановлених закономірностей формування ШПС визначено

оптимальні параметри синтезу сполук типу AnBn-1O3n (n = 4, 5, 6) із аморфних

10

систем сумісноосаджених компонентів, які, в подальшому можуть бути

використані для розробки технологічних схем їх одержання.

- Виявлені особливості електропровідності двошарових сполук Sr2LaBIIIB

IVO7

(B

III

= Sc, In, B

IV

= Ti, Sn) вказують на можливість їх застосування при створенні

високотемпературних та термостабільних твердих електролітів.

- Результати дослідження люмінесценції шаруватих сполук A

II

3LaBVO12 (A

II

= Sr,

Ba, B

V

= Nb, Ta) та Sr3LnIIIInSnO8 (LnIII

= Pr, Nd) показали можливість їх

використання для розробки нових люмінесцентних матеріалів

поліфункціонального призначення.

Особистий внесок здобувача. Здобувачем особисто виконано основний обсяг

експериментальної роботи, оброблені та проаналізовані результати дослідження,

зроблено попередні висновки. Вибір напрямку досліджень, постановка задач, а

також обговорення висновків проведено спільно з науковим керівником д.х.н.,

старшим науковим співробітником Ю.О.Тітовим та членом-кореспондентом НАН

України, д.х.н., професором М.С.Слободяником. Рентгеноструктурні дослідження

(зйомка порошкових дифракційних спектрів, уточнення структурних моделей)

синтезованих сполук та ізоморфнозаміщених фаз проводилися на кафедрі фізики

металів КНУ спільно з к.ф.-м.н., с.н.с. Н.М.Білявиною та к.х.н., доц. В.Я.Марківим.

Дослідження люмінесцентних властивостей та обробка їх результатів виконано

спільно з співробітниками НДЛ «Спектроскопія конденсованого стану речовини»

фізичного факультету КНУ (завідувач НДЛ - д.ф.-м.н. С.Г.Неділько). Виміри

люмінесценції здійснено к.ф.-м.н. В.П. Чорнієм та провідним інженером

В.П.Щербацьким. Здобувач брав участь в обробці і аналізі результатів та трактовці

властивостей, побудові робочих моделей і енергетичних схем, запропонованих

к.ф.-м.н., с.н.с. О.В.Чуковою та к.ф.-м.н. В.П. Чорнієм. Виміри електрофізичних

характеристик зразків виконував провідний інженер Р.М.Кузьмін. В окремих

дослідженнях брали участь к.х.н., доцент ЖНУ В.В.Чумак, к.ф-м.н., с.н.с.

О.І.Наконечна (КНУ).

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації доповідались та

обговорювались на 10 вітчизняних та міжнародних конференціях: XII Всеукраїнськa

11

конференція студентів і аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2011), XIII

Всеукраїнської конференцїї з міжнародною участю студентів і аспірантів “Сучасні

проблеми хімії” (Київ, 2012), International Conference on Oxide Materials for Electronic

Engineering (OMEE 2012), (Lviv, Ukraine, 2012), XIV міжнародної конференцїї

студентів і аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2013), VIIth

 International

Chemistry Conference “Kiеv -Toulouse” (Kyiv, Ukraine, 2013), XXI Galyna Puchkovska

International School – Seminar Spectroscopy of Molecules and Crystals (Beregove,

Crimea, Ukraine, 2013), International Conference on Oxide Materials for Electronic

Engineering – fabrication, properties and application (ОМЕЕ-2014), (Lviv, Ukraine,

2014), XV міжнародної конференцїї студентів і аспірантів “Сучасні проблеми хімії”

(Київ, 2014), XIX Української конференції з неорганічної хімії (Одеса, 2014), XVIIth

International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed

Matter (ICL 2014), (Wroclaw, Poland, 2014).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 12

статтях в наукових журналах та 10 тезах доповідей наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація викладена на 224 сторінках

друкованого тексту та складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку цитованої

літератури (248 найменувань) та 2 додатків. Обсяг основної частини дисертації

складає 150 сторінок, включаючи 15 схем, 53 рисунки та 21 таблицю

ВИСНОВКИ

Визначеніпослідовностітатемпературніінтервалифазовихперетвореньпри

синтезітричотиритап’ятишаровихсполуксімействазШПСіз

аморфнихсистемсумісноосадженихкомпонентівВстановленощоутворення

кристалічноїШПСсполук–відбуваєтьсязарізнотипними

механізмамиівключаєвбільшостівипадківстадіюутворенняпервинного

дефектногоперовськітуастадійністьмеханізмівутворення

татемпературніінтервалиформуванняШПСсполуквизначаються

відповідноїхскладомітовщиноюперовськітоподібнихблоківШПС

Проведеносистематичнийпошуктасинтезновихсполуксімейства

шляхом„дорощування”перовськітамиАВОдодатковогошаруоктаедрівО

уперовськітоподібномублоціШПСсистемаскладуАВОта

системскладуАВОАТі

синтезованоновісполукисімействазШПС









Встановленощона

можливістьутвореннясполуксімействазбагатошаровою–

ШПСвпливаютьспіввідношеннярозміріватомівтипуАісорозмірність

перовськітоподібногоблокуШПСзперовскітнимблоком

ВстановленірозміриобластейізШПСврядахочікуванихсполукскладу







В





























АВО

АтавсистемахскладуВа

іСинтезованоновиходноідвошарових

представниківсімействасполукВскладу













ВаВстановлені

закономірностівпливувеличинйоннихрадіусівкатіонівтипуАіВна

протяжністьобластізШПСвдослідженихрядахсполуктанафазовийсклад

зразків



Визначенотапроаналізованокристалічнуструктурусполуксімейства

тапредставниківсімействасполукВстановлені

закономірностіспособурозподілукатіоніввАіВпозиціяхШПС









ВтаВавідїхзарядута

розмірівВизначенохарактервпливурозміріватомівтипівАіВнаступені

деформаціїоксигеннихполіедрівтадовжиниміжблочнихзв’язків

–О–А–О–Виявленощооднимізосновнихфакторівякіобмежують

протяжністьобластізШПСврядахсинтезованихпредставниківсімейств

сполуктаєзростаннянапруженостівміжблочному

просторівнаслідокзбільшенняступенядеформаціїміжблочнихполіедрівАО

тазмінидовжиниміжблочногозв’язку–О–А–О–Наприкладі

показанощозастосуваннянизькотемпературногометодусумісного

осадженняпризводитьдоутворенняменшдеформованоїШПСсполуктипу

ніжприкерамічнійтехнологіїїхсинтезу

Наосновіаналізутаузагальненняодержанихвційроботітаранішевідомих

данихвизначенонеобхіднікритеріїіснуванняпредставниківсімействсполук

типу







та





В

тазШПСяківраховуютьгеометричнийфактортавеличиниіонності

звязківА–ОіВ–Оукристалахісуттєвоспрощуютьнаправленийпошук

новихшаруватихперовскітоподібнихсполуктафазцихсімейств

Методомімпедансноїспектроскопіїдослідженіелектрофізичнівластивості

двошарових









Захарактеромграфічної

залежностіуявноїкомпонентиімпедансувідйогодійсноїкомпонентита

частотноїзалежностіелектропровідностівмежахмікрокристалітів

встановленощоносіямиелектричногострумуслужатьіонистронціюта

лантануВідноснонизькізначенняенергіїактиваціїелектропровідностівцих

матеріалахтемпературнатакорозійнастійкістьвказуютьнаможливістьїх

застосуванняприствореннівисокотемпературнихтатермостабільнихтвердих

електролітіврізногородудатчиківособливодлямедичногозастосування



Дослідженолюмінесцентнівластивостітришарових















таодношаровихАналізодержаних

результатівпоказавщосмугивипромінюваннязмаксимумамина–нмі

нмвспектрах



В



АІІ

В

пов’язанііздвома

різнимитипамиоктаедріваінтенсивністьвипромінюваннякорелюєіз

ступенемдеформаціїцихоктаедрівВизначенощовласнафотолюмінесценція

одношаровихповязанавосновномуіздефектами

кристалічноїграткиОдержаніданіпоказалиможливістьвикористанняцих

сполукдлярозробкиновихлюмінесцентнихматеріалівполіфункціонального

призначення