

Таракина Надежда Владимировна

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФАЗОВЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ
КВАЗИБИНАРНЫХ СИСТЕМ $AO - B_2O_5$ ($A = Mn, Zn$; $B = Nb, Ta$),
ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР.**

Защита

02.00.21 – химия твердого тела

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2005

Работа выполнена в Институте химии твердого тела
Уральского отделения Российской Академии Наук.

Научные руководители:

доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник

Зубков Владимир Георгиевич

кандидат химических наук

Тютюнник Александр Петрович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор

Базуев Геннадий Васильевич

кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник

Захаров Роберт Григорьевич

Ведущая организация:

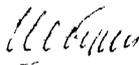
Уральский государственный
Университет им. А.М. Горького

Защита диссертации состоится «16» декабря 2005 г. в 14 ч. 00 мин. на заседании
Диссертационного совета Д 002.004.01 при Институте химии твердого тела УрО РАН
по адресу: 620219, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, Конференц-зал

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского отделения РАН.

Автореферат разослан «14» ноября 2005 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета
кандидат химических наук



Штин А.П.

2006-4
23594

2224889

3

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Оксониобаты и оксотанталаты семейства $A_nB_2O_{5+n}$ ($A = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; B = Nb, Ta$) являются давно известными в науке соединениями. Первыми исследователями подобных соединений были, безусловно, геохимики, изучавшие свойства природных минералов. В большинстве научных статей используются предложенные ими, как минералогические названия, так и классификация соединений. Природные танталаты, относящиеся к данному семейству, до сих пор не потеряли своей экономической значимости, оставаясь одним из основных источников получения тантала и ниобия. Долгое время интерес к фазам этого семейства был связан, в первую очередь, со специфическими магнитными характеристиками танталатов и ниобатов металлов, содержащих катионы с незавершенными 3d-оболочками [1]. В настоящее время наблюдается новый всплеск интереса, обусловленный микроволновыми свойствами данных фаз в миллиметровом (ММ) и субмиллиметровом (СубММ) диапазонах. Следует отметить, что рассматриваемый диапазон частот (100-1000 ГГц), в техническом отношении известен как наиболее труднодоступная часть спектра из-за отсутствия приемлемых генераторов излучения, приемников, элементной базы, измерительных методик и необходимых знаний о свойствах материалов. Между тем ММ- и СубММ-волны сочетают в себе достоинства хорошо освоенных соседних РЧ- и ИК-диапазонов, что делает их чрезвычайно перспективными для практических приложений.

ММ- и СубММ-волны применяются практически во всех областях фундаментальной науки: в радиоастрономии и радиоспектроскопии, физике ускорителей элементарных частиц, молекулярной физике, диагностике плазмы, в биологии, химии, геофизике, почвоведении и др. Обширные практические применения ММ- и СубММ-волн, начиная от всепогодной передачи информации в атмосфере и мониторинга окружающей среды и заканчивая использованием на наиболее современных и технически оснащенных производствах микроволновых методов контроля и управления конвейерной сборкой.

В наши дни в данной области используются материалы с диэлектрической постоянной $\epsilon = 40$ и ниже, но, к сожалению, ни один из этих материалов не обладает свойствами, позволяющими ему преобладать над остальными на коммерческом рынке. Для материалов с более высокой диэлектрической постоянной существует противоречие на уровне фундаментальной физики. Связано это с тем, что процесс поляризации атомов, необходимый для достижения высоких диэлектрических констант - ϵ , так же неизменно приводит к возрастанию потерь - Q и



температурной зависимости диэлектрической постоянной - τ_f . Как было отмечено в ряде исследований [2], преодолеть подобное противоречие можно сочетая особенности электронного строения элементов, образующих соединения (наиболее перспективными являются соединения 3d – металлов) с особенностями кристаллического строения, получаемых материалов. Помимо этого, на микроволновые свойства материалов оказывает влияние концентрация дефектов, пористость, размеры зерен и наличие примесей.

В настоящее время поиск перспективных материалов ведется в направлении улучшения следующих микроволновых параметров:

- Увеличения диэлектрической постоянной ($\epsilon_r > 10$), что позволяет уменьшить размеры прибора;
- Уменьшение диэлектрических потерь на микроволновой частоте для улучшения селективности ($Q > 5000$);
- Нулевые значения температурного коэффициента резонансной частоты, для обеспечения температурной стабильности прибора ($\tau_f < \pm 20$ ппм/К);
- Уменьшение стоимости материала.

Одними из наиболее перспективных соединений для использования в качестве микроволновых диэлектриков являются ниобаты и танталаты 3d-металлов, относящиеся к структурным типам α – PbO_2 и Al_2O_3 (корунд). Эти соединения имеют высокие значения фактора качества $Q \cdot f$ (от 30000 до 200000 ГГц), но, к сожалению, и достаточно высокие значения температурного коэффициента сдвига резонансной частоты τ_f (от -30 до -80 ппм/К).

Представленная работа сосредоточена на получении и определении кристаллической структуры новых ниобатов и танталатов марганца и цинка в рамках структурных типов α – PbO_2 и α – Al_2O_3 (корунд), которые могут быть перспективными микроволновыми диэлектриками. Дополнительной предпосылкой к проведению данной работы стали недавние исследования в системе Mn-Ta-O [3], обнаружившие существование как большого числа модификаций уже известных ранее соединений, так и ряда новых фаз, в том числе и в рамках структурных типов на основе α – PbO_2 и α – Al_2O_3 (корунд). Поскольку рассматриваемые соединения относятся к группе породообразующих минералов, то для поиска новых фаз и модификаций использовалась методика термобарического синтеза, которая позволяет создавать условия, сопоставимые с наблюдаемыми в недрах Земли.

Работа проводилась в рамках основного направления научной деятельности Института химии твердого тела УрО РАН по теме «Синтез и исследование физико-химических свойств новых твердофазных соединений s, p, d, f – элементов с целью разработки материалов полифункционального назначения, создания научных основ

перспективных экологически чистых технологий промышленной переработки техногенного и минерального сырья» Гос Регистрация № 01.9.70007948, при поддержке проектов: № 99-03-32705а, № 02-03-32403а, № 03-03-06353-мас (Российский фонд фундаментальных исследований), гранта № 93-09 (1999 - 2004) Международного центра дифракционных данных (ICDD "Grant-in-Aid"), и Swedish Natural Science Research Council.

Данная работа была отмечена стипендией губернатора Свердловской области (2004 г.), грантом Благотворительного Фонда содействия отечественной науки в области естественных и гуманитарных наук по номинации «Лучшие аспиранты РАН» (2004 г.), выделением гранта для молодых ученых, аспирантов и студентов (МАС-2003), № 03-03-06353.

Цель работы

Цель исследования – изучение процессов фазообразования, кристаллической структуры и кристаллохимический анализ строения полиморфных модификаций соединений семейств $A_nB_2O_{5+n}$ ($n=1, 4$; $A = Mn, Zn$; $B = Nb, Ta$). Для достижения этой цели были сформулированы следующие задачи исследования.

В области синтеза – оптимизация условий термобарического синтеза при получении оксониобатов и оксотанталатов $A_nB_2O_{5+n}$ ($n=1, 4$) с двухвалентными марганцем и цинком.

В области структурных исследований – проведение детальной структурной аттестации синтезированных фаз с использованием методов электронной дифракции, высокоразрешающей электронной микроскопии (HREM) и полнопрофильного рентгеновского анализа по методу Ритвельда

В области кристаллохимии – выявление общих закономерностей в строении, а также стабилизирующих факторов, способствующих формированию полиморфных модификаций в соединениях семейств $A_nB_2O_{5+n}$ ($n=1, 4$; $A = Mn, Zn$; $B = Nb, Ta$).

Положения, выносимые на защиту

Термобарический способ синтеза нового соединения $Zn_4Nb_2O_9$, новых модификаций соединений $Mn_4Nb_2O_9$, $Zn_4Ta_2O_9$, $MnTa_2O_6$.

Кристаллическая структура новой модификации $HP-Mn_4Nb_2O_9$. Рентгенографическое исследование структурного перехода между различными модификациями $Mn_4Nb_2O_9$.

Кристаллическая структура новой фазы $Zn_4Nb_2O_9$.

Образование сверхструктуры на основе структурного типа корунда в новой модификации $HP-Zn_4Ta_2O_9$.

Экспериментальное исследование устойчивости структуры колумбита MnNb_2O_6 в диапазоне температур $T = 1500\text{-}2000^\circ\text{C}$ и давлений $P = 6.0\text{-}9.0$ ГПа

Кристаллическая структура новой несоразмерной модификации $\text{HP-MnTa}_2\text{O}_6$

Научная новизна

- ✓ Впервые осуществлен синтез новых корундоподобных модификаций $\text{HP-Mn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{HP-Zn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, определена и уточнена кристаллическая структура
- ✓ Впервые получено соединение состава $\text{Zn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, определена и уточнена кристаллическая структура.
- ✓ Впервые получена новая несоразмерная модификация $\text{HP-MnTa}_2\text{O}_6$, определена и уточнена кристаллическая структура.
- ✓ Впервые экспериментально подтверждена устойчивость структуры колумбита MnNb_2O_6 в диапазоне температур $T = 1500\text{-}2000^\circ\text{C}$ и давлений $P = 6.0\text{-}9.0$ ГПа.
- ✓ Впервые исследован структурный переход между различными модификациями $\text{Mn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$.

Практическое значение работы

Полученные оксидные керамические материалы ($\text{Mn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Zn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Zn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, MnTa_2O_6), могут представлять интерес как составные элементы многословых интегральных схем, работающих в микроволновом диапазоне. Кроме того, цинксодержащие ниобаты и танталаты могут быть интересны, как перспективные материалы для фотолюминесцентных покрытий.

Полученные в диссертации данные о способе получения и кристаллической структуре фаз состава $\text{Mn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Zn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Zn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, MnTa_2O_6 могут быть использованы в монографиях и статьях, а так же при синтезе родственных фаз.

Результаты рентгеновских исследований $\text{Mn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Zn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ включены в порошок дифракционный файл ежегодно издаваемой базы данных JCPDS ICDD PDF (Release 2004), Международный центр дифракционных данных (ICDD, USA), и могут быть использованы в ходе рентгенофазового анализа.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на Всероссийской конференции "Химия твердого тела и функциональные материалы" (г. Екатеринбург, 2000 г.), III Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов – РСНЭ (г. Москва, 2001 г.), Международном симпозиуме MSU-HTSC VI High-temperature

Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering (г. Москва-Санкт-Петербург, 2001 г.), I Семинаре СО РАН - УрО РАН "Термодинамика и неорганические материалы" (г. Новосибирск, 2001 г.), Российской конференции "Фазовые превращения при высоких давлениях" (г. Черногоровка, 2002 г.), Международном симпозиуме «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» (г. Сочи, 2002 г.), Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (г. Сочи, 2002 г.), II Семинаре СО РАН – УрО РАН «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика» (г. Екатеринбург, 2002 г.), XV Международном совещании по рентгенографии и кристаллохимии минералов (г. Санкт-Петербург, 2003 г.), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Казань, 2003 г.), III семинаре СО РАН - УрО РАН "Термодинамика и материаловедение" (г. Новосибирск, 2003 г.), III Международной конференции «Фазовые превращения при высоких давлениях» (г. Черногоровка, 2004 г.), Всероссийской конференции и IV семинаре СО РАН – УрО РАН «Химия твердого тела и функциональные материалы» (г. Екатеринбург, 2004 г.), V семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (г. Новосибирск, 2005 г.)

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Она изложена на 112 страницах машинописного текста, включая 18 таблиц и 52 рисунка. В конце диссертации сформулированы основные выводы. Список литературы содержит 90 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дается обоснование актуальности темы, формулируются цели и задачи исследования.

В первой главе дается подробный анализ имеющихся в литературе данных о соединениях семейства $A_nB_2O_{5+n}$ ($n = 1, 4$; $A = \text{Mn, Zn}$; $B = \text{Nb, Ta}$). Материал излагается по схеме «получение – кристаллическая структура – свойства» для конкретных составов в рамках четырех квазибинарных систем: $\text{MnO-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{MnO-Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO-Ta}_2\text{O}_5$.

Первоначально интерес к фазам семейства $A_nB_2O_{5+n}$ ($n=1, 4$; $A = \text{Mn, Zn}$; $B = \text{Nb, Ta}$) возник у геохимиков, изучавших свойства природных минералов. Затем целый ряд исследований, сделанных в 60-70-х годах прошлого столетия, был связан с изучением специфических магнитных характеристик танталатов и ниобатов металлов с незавершенными 3d-оболочками. В этой связи следует отметить работы Bertaut F.

[1]. Он разработал методику твердофазного синтеза корундоподобных ниобатов и танталатов марганца, железа и кобальта. Установил, что основу каркаса этих соединений составляет гексагональная плотноупакованная решетка (и.п.у.) из кислородных атомов, в которой $2/3$ октаэдрических позиций упорядоченно заняты различными катионами А и В. Подобное строение предполагает возможность возникновения различных способов упорядочения катионов в цепочках октаэдров и слоях. В частности, при рассматриваемом соотношении $A/B=2/1$ расположение атомов в цепочках вида (AA)(AA) и (BB)(BB) порождает последовательность слоев вдоль направления $\langle 001 \rangle$, которая будет иметь вид $\{B+A\}A\{B+A\}A\{B+A\}$, и формировать сверхструктуру $Mn_4Nb_2O_9$ (пр. гр. $P-3c1$, $Z = 2$). При определенных условиях один тип упорядочения может трансформироваться в другой. Позднее в работе [3] было показано, что $Mn_4Ta_2O_9$ может существовать как с примитивной тригональной решеткой, описанной выше, так и с решеткой типа $LiNbO_3$.

Особый вклад в изучение процессов синтеза и кристаллической структуры соединений семейства $A_4B_2O_9$ ($A = Mn-Zn$; $B = Nb, Ta$) был сделан Нк Muller-Buschbaum с коллегами. При изучении фазовых составляющих в квазибинарной системе $Mn_4Nb_2O_9 - Zn_4Nb_2O_9$ были получены два новых соединения данного типа: $ZnMn_3Nb_2O_9$ и $Zn_2Mn_2Nb_2O_9$ [4], в которых процесс взаимного упорядочения атомов марганца и цинка в группировках A_2O_9 приводит к исчезновению центра инверсии и, как следствие, к понижению симметрии (пр. гр. $P3c1$, $Z=2$). Отметим, что соединение $Zn_4Nb_2O_9$ получено не было.

Под руководством Нк. Muller-Buschbaum было проведено так же и комплексное исследование ниобатов и танталатов 3d-металлов состава AB_2O_6 , где $A = Mn-Zn$; $B = Nb, Ta$ [5]. В частности, впервые описана кристаллическая структура $ZnTa_2O_6$ [6], а так же сформулирован принцип принадлежности соединений AB_2O_6 ($A = Mn-Zn$; $B = Nb, Ta$) к одному из двух структурных типов - трирутил и $\alpha-PbO_2$. Фазы со средним радиусом катиона A^{2+} больше чем $IR_{cp} = 0.735$ относятся к типу $\alpha-PbO_2$, а с меньшим - к типу трирутила. Этот кристаллохимический критерий является модельным приближением и не запрещает существование полиморфных модификаций в случае изменения параметров синтеза, что было наглядно продемонстрировано в работе [6]. В работе [3] были получены три полиморфные модификации $MnTa_2O_6$, относящиеся к $\alpha-PbO_2$ кристаллохимическому ряду, колумбит, вольфрамит и воджинит. Показано, что если пренебречь небольшими моноклинными искажениями в структурах вольфрамита - $MnTa_2O_6$ и воджинита - $MnTa_2O_6$, то основным различием между структурными типами становится распределение атомов Mn и Ta в цепочках октаэдров MO_6 .

Новым толчком к всестороннему исследованию фаз этого семейства стала работа Н.-J.Lee [7], впервые определившего микроволновые характеристики рассматриваемых фаз, и показавшего их перспективность, как нового поколения микроволновых диэлектрических материалов.

В настоящее время исследовательскими группами Великобритании, Японии, Китая, Кореи и ряда других стран, ведется поиск новых соединений семейства $A_nB_2O_{5+n}$ ($n=1, 4$; $A = Mn, Zn$; $B = Nb, Ta$) с улучшенными микроволновыми характеристиками, целью которого является создание на их основе составных элементов многослойных интегральных схем, работающих в гигагерцовом диапазоне длин волн.

В связи с этим крайне важными становятся фундаментальные вопросы о механизмах фазообразования в данных системах, а так же о взаимосвязи структурных особенностей строения рассматриваемых фаз с природой элементов их образующих.

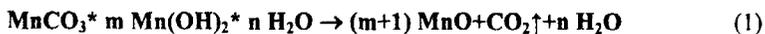
Исходя из изложенного выше, была сформулирована **основная задача исследования** - изучение процессов фазообразования, кристаллической структуры и кристаллохимический анализ строения полиморфных модификаций соединений семейств $A_nB_2O_{5+n}$ ($n=1, 4$; $A = Mn, Zn$; $B = Nb, Ta$).

Во второй главе рассматриваются методические вопросы термобарического синтеза новых модификаций соединений семейств $A_nB_2O_{5+n}$ ($n=1, 4$; $A = Mn, Zn$; $B = Nb, Ta$). Дается краткое описание используемых в работе методик аттестации, определения и уточнения кристаллической структуры соединений.

Выбор методики синтеза в условиях высоких давлений и температур был обусловлен целым рядом факторов:

1. Термобарический синтез известен как перспективный метод синтеза новых материалов, и исследования фазовых (полиморфных) переходов.
2. Исследуемые фазы относятся к группе породообразующих минералов. Термобарический синтез позволяет создать условия сопоставимые с условиями в недрах Земли.

В качестве исходных веществ для проведения синтеза использовали оксид марганца (II), оксид цинка и оксид ниобия (V) или тантала (V) квалификации о.с.ч. Оксид марганца (II) получали разложением $MnCO_3 \cdot m Mn(OH)_2 \cdot n H_2O$, помещенного в графитовую лодочку, в равновесных условиях при $T=1000^\circ C$ в атмосфере очищенного гелия ($lgP(O_2) = -18$). Процесс протекал по следующей схеме:



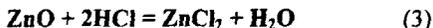
Остальные оксиды были прокалены при $T = 1000^{\circ}\text{C}$ в течение трех часов.

Термобарический синтез проводили на гидравлическом прессе ДО - 137А, с камерой высокого давления типа "тороид". Устройство пресса позволяло создавать давления от 2 до 9 ГПа и температуры до $T = 2000^{\circ}\text{C}$. Тщательно растертые порошковые смеси запрессовывали в катлининовый контейнер с графитовым нагревателем. Контейнер помещали между блок-матрицами типа "тороид". Изготовленными из твердого сплава ВК-6. Взаимодействие протекало по следующей схеме:



где $n=1, 4$; $A = \text{Mn, Zn, V} = \text{Nb, Ta}$.

С целью покрытия потерь ZnO из-за возгонки при термообработке, он брался с избытком - 50%. После окончания синтеза оставшийся оксид цинка отмывался с использованием 5%-ого раствора HCl .



Фазовый состав продуктов реакции контролировался рентгенографически в мелном Cu_α – излучении на аппарате STADI-P (STOE, Germany). Высокотемпературные рентгеновские исследования проводили на воздухе в интервале температур от 25 до 900°C с использованием геометрии съемки Дебая – Шеррера. Точность поддержания заданной температуры составляла $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$.

Для идентификации фаз использовали базу рентгеновских данных JCPDS-ICDD PC PDF2 (2004, ICDD, USA). Поиско-идентификационной программой при рентгенофазовом анализе служила SEARCH/MATCH WinXPow (STOE, Germany). Определение периодов решетки проводили с применением поликристаллического кремния ($a = 5.43075 \pm 0.0005 \text{ \AA}$) в качестве внутреннего стандарта и пакета прикладных программ WinXPow (STOE, Germany).

Уточнение кристаллических структур синтезированных фаз было проведено по данным порошковой рентгеновской дифракции с использованием программного пакета GSAS (General Structure Analysis System), базирующегося на полнопрофильном методе анализа Ритвельда.

Электронно-микроскопические исследования проводились на трансмиссионных микроскопах JEOL JEM-2000FX, JEOL JEM – 3010, и сканирующем микроскопе JEOL JSM-820 отделения структурной химии Стокгольмского университета в рамках программы совместных исследований.

Весовые соотношения металлических элементов в полученных оксидах определялись с использованием рентгеновского энерго-дисперсионного микроанализа в сканирующем и трансмиссионном микроскопах с усреднением

данных по 15-20 анализируемым точкам. Статистические ошибки энерго-дисперсионного анализа составляли примерно 1 ат.% для сканирующего микроскопа и примерно 4 ат.% для трансмиссионного.

Третья глава посвящена изучению процессов фазообразования, рентгенографической аттестации, определению и уточнению кристаллической структуры соединений семейства $A_nB_2O_{5+n}$ ($n=1, 4$; $A = Mn, Zn$; $B = Nb, Ta$) с использованием методов рентгеновской порошковой дифракции и трансмиссионной электронной микроскопии.

Система MnO - Nb₂O₅

Экспериментальный подбор условий термобарической обработки исходных смесей показал, что в системе MnO-Nb₂O₅ образование однофазных продуктов наблюдалось лишь для соединений - MnNb₂O₆ и Mn₄Nb₂O₉.

Показано, что хорошо известная фаза MnNb₂O₆ со структурой колумбита устойчива во всей области давлений и температур (в диапазоне температур $T = 1500-2000^\circ\text{C}$ и давлений $P = 6.0-9.0$ ГПа). Параметры элементарной ячейки MnNb₂O₆, полученного в условиях высоких давлений и температур ($a = 14.4524(6)$ Å, $b = 5.7707(1)$ Å, $c = 5.0903(3)$ Å), полностью совпадают с уже известными литературными данными ($a = 14.4236(19)$ Å, $b = 5.7609(7)$ Å, $c = 5.0839(6)$ Å) [7].

При термической обработке смеси с соотношением Mn/Nb = 2/1 при $P = 6$ ГПа, $T = 1600^\circ\text{C}$ и времени выдержки 10 минут формируется тригональная модификация соединения R-Mn₄Nb₂O₉. В то же время, при $P = 9$ ГПа, $T = 1700^\circ\text{C}$ и выдержке 5-10 минут реализуется новая модификация R-Mn₄Nb₂O₉. При промежуточных параметрах термобарической обработки образуется двухфазная смесь.

Из анализа законов погасаний рефлексов на рентгенограмме $hkil$ ($-h+k+l=3n$) $hh-2hl$ ($l=3n$) $h-h0l$ ($h+l=3n$, $l=2n$), $000l$ ($l=6n$) и их взаимных интенсивностей был сделан вывод, что новая фаза имеет пр. гр. $R3c$ или $R-3c$ и относится к структурному типу LiNbO₃. Было проведено полнопрофильное уточнение кристаллической структуры новой модификации в анизотропном приближении теплового фактора, в качестве исходной модели для проведения расчета была взята ромбоэдрическая модификация Rl-Mn₄Ta₂O₉ [3]. Всего при расчете была уточнена 51 переменная величина. Глобальный минимум был достигнут при следующих критериях уточнения: $WRp = 3.59\%$, $Rp = 2.57\%$, $DWd = 0.610$, $R(F^2) = 2.95\%$, $CHI^2 = 1.079$. Постоянные решетки составили $a = 5.3414(0)$ Å, $c = 14.1581(1)$ Å, $V = 349.82(0)$ Å³. Результаты уточнения в изотропном приближении теплового фактора приведены в таблице 1.

Таблица 1 Структурные параметры $Mn_4Nb_2O_9$, уточненные по рентгеновским порошковым дифракционным данным.

| Атом | Поз | x/a | y/b | z/c | Ui/Ui*100 | N |
|------|-----|----------|-----------|-----------|-----------|---------|
| Mn1 | 6a | 0 | 0 | .28225(8) | 0.94 | 1 0 |
| Mn2 | 6a | 0 | 0 | 0 | 1.55 | 0.35(1) |
| Nb | 6a | 0 | 0 | 0 | 1.55 | 0.65(1) |
| O | 18b | .0533(9) | .3479(14) | .0666(7) | 1.5(1) | 1.0 |

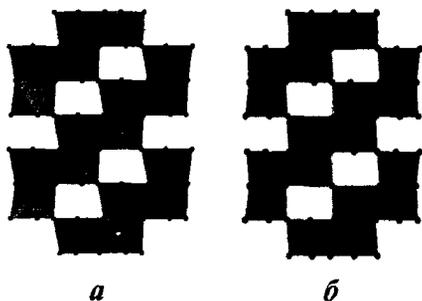


Рис. 1 Кристаллическая структура: (а) – новой модификации НР- $Mn_4Nb_2O_9$, полученной в условиях высоких давлений и температур; темные октаэдры – MnO_6 , светлые октаэдры – $Nb_{2/3}Mn_{1/3}O_6$, (б) - тригональной модификации $Mn_4Nb_2O_9$, темные октаэдры – MnO_6 , светлые октаэдры NbO_6 .

В отличие от известной тригональной модификации $Mn_4Nb_2O_9$, в которой марганец и ниобий упорядоченно заполняют $2/3$ кислородных октаэдров, образованных гексагональными плотноупакованными слоями кислорода, в структуре новой модификации половина октаэдров заселена только марганцем, другая на $1/3$ марганцем и на $2/3$ ниобием (рис. 1).

Из таблицы 1 видно, что заселенности позиций Mn и Nb близки к ожидаемым значениям - $1/3$ и $2/3$, соответственно. Кристаллохимическая формула новой модификации может быть записана следующим образом: $Mn(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ с $Z = 6$.

Энерго-дисперсионный анализ, проведенный в сканирующем электронном микроскопе, подтвердил катионное соотношение $Mn:Nb = 2:1$. Кроме того, корректность и правильность структурных уточнений была подтверждена расчетом локального баланса валентностей и межатомных расстояний.

Переход из одной модификации в другую был изучен рентгенографически в атмосфере воздуха. Было установлено, что переход от модификации, полученной в условиях высоких давлений и температур к тригональной происходит при $500^\circ C$.

Последняя устойчива на воздухе вплоть до 800°C. Дальнейшее повышение температуры приводило к разложению $Mn_4Nb_2O_9$ с образованием $MnNb_2O_6$ и оксидов марганца - MnO_2 и Mn_3O_4 .

Для того чтобы подтвердить ромбоэдрическую модель структуры, полученную из данных порошковой рентгеновской дифракции, были проведены, электронно-микроскопические исследования.

На всех электронограммах помимо основных рефлексов, характерных для структуры корунда, имелись дополнительные рефлексы, которые не удовлетворяли условиям погасания для R-центрированной ячейки: $hkl \rightarrow -h+k+l = 3n$, то есть не могли быть описаны в рамках рассмотренной нами модели на основе структурного типа $LiNbO_3$.

Полученные дифракционные картины были условно разделены на два основных типа (рис. 2). Дифракционные отражения на картинах первого типа были проиндексированы в пространственной группе $P-3c1$ с параметрами элементарной ячейки $a = 5.34 \text{ \AA}$, $b = 14.2 \text{ \AA}$, что совпадает со значениями, найденными ранее для низкотемпературной фазы $Mn_4Nb_2O_9$, рис. 2 (1). На картинах электронной дифракции второго типа было найдено моноклинное искажение, угол β составил 93° , а $c = 13.2 \text{ \AA}$ (рис. 2(2)).

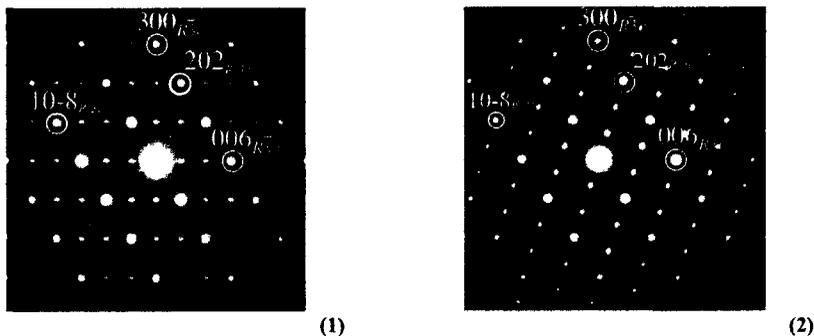


Рис. 2 Точечные электронограммы от двух кристаллитов $Mn_4Nb_2O_9$, зона $[010]^*_{R-3c}$. На рис. 2 (1) четко просматриваются дополнительные рефлексы вдоль направлений $\langle 006 \rangle^*_{R-3c}$ и $\langle 003 \rangle^*_{R-3c}$, на рис. 2(2) - вдоль направлений $\langle 202 \rangle^*_{R-3c}$ и $\langle 10-8 \rangle^*_{R-3c}$.

Во многих кристаллитах было найдено взаимное прорастание этих фаз. Причем прорастание происходит под углом 73° относительно друг друга, с ориентационным соотношением между векторами обратной решетки $\langle 006 \rangle^*_{R-3c} = \langle 006 \rangle^*_{P-3c}$ и $\langle 202 \rangle^*_{R-3c} = \langle 202 \rangle^*_{P-3c}$.

Трансформационная матрица перехода между моноклинной и ромбоэдрической ячейками выглядит следующим образом:

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_V = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{6} \\ 1/2 \\ 1/\sqrt{6} \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} 1 & 0 & -8 \\ -1 & 2 & 0 \\ 2 & 0 & 2 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{P-3c1} \quad (4)$$

Анализ законов погасания рефлексов на картинах электронной дифракции второго типа $h0l \rightarrow h+l = 2n, l = 2n$ указал на две возможные пр гр $C2/c$ или Cc , которые являются подгруппами от $P-3c1$ и $R-3c$

Кроме того, найден целый ряд сложных кристаллитов, которые состоят из доменов, описываемых в моноклинной и тригональной ячейках, а так же с нарушением в порядке укладки полиэдров.

Изложенное выше показывает, что исследованная нами методом порошковой рентгеновской дифракции ромбоэдрическая фаза с пр гр $R-3c$ (структурный тип LiNbO_3), является лишь усредненной картиной по отношению к реальной, которая представляет из себя когерентно связанные сростания микродоменов тригональной (пр. гр. $P-3c1$), разупорядоченной и моноклинной (пр. гр. $C2/c$ или Cc) модификаций $\text{Mn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. Однако не вызывает сомнения сам факт наличия полиморфного фазового перехода в $\text{Mn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ от тригональной (пр. гр. $P-3c1$) модификации к моноклинной (пр. гр. $C2/c$ или Cc) с параметрами $a = 9.93(1) \text{ \AA}$, $b = 5.43(1) \text{ \AA}$, $c = 13.20(1) \text{ \AA}$, $\beta = 92.9(1)^\circ$.

Система $\text{ZnO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$

В ходе исследования системы $\text{ZnO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ были проведены опыты в области составов с соотношением Zn/Nb от 2:1 до 3:1. ZnO из-за возгонки при термообработке, брался с избытком - 50%. После окончания синтеза оставшийся оксид цинка отмывался с использованием 5%-ого раствора HCl .

При $T = 1700^\circ\text{C}$, $P = 9 \text{ ГПа}$, $\tau = 10 \text{ мин.}$ в системе возможна стабилизация неизвестной ранее фазы $\text{Zn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. Энерго-дисперсионный анализ, проведенный в сканирующем электронном микроскопе, подтвердил катионное соотношение $\text{Zn}:\text{Nb} = 2:1$. Рентгенограмма этого соединения была проиндцирована на основе тригональной решетки с параметрами: $a_R = 5.18685(33) \text{ \AA}$ и $c_R = 14.14571(11) \text{ \AA}$. Анализ законов погасания $h-h0l$ ($l=2n$) и $000l$ ($l=2n$), указал на две возможные пространственные группы, $P3c1$ или $P-3c1$.

Для того чтобы сделать правильный выбор пространственной группы были проведены исследования методом электронной дифракции в сходящемся пучке (рис. 3). Показано, что для Лауэ зоны первого порядка (FOLZ) характерна $3m$ симметрия, а

для нулевой зоны Лауэ (ZOLZ) характерна $6mm$ симметрия. В тригональной симметрии такое соотношение уникально для $-3m$ точечной группы, а конкретно для $P-3c1$ пространственной группы.

Полнопрофильное уточнение кристаллической структуры ромбоэдрической фазы было проведено на основе модели соединения $Mn_4Nb_2O_9$.

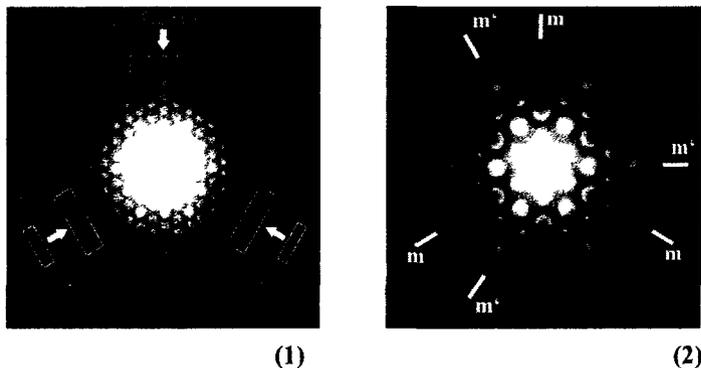


Рис. 3. Электронная дифракция в сходящемся пучке $[001]$ зоны в кристаллах $Zn_4Nb_2O_9$. (1) Зона Лауэ первого порядка (2) Зона Лауэ нулевого порядка.

Глобальный минимум был достигнут при: $wRp = 4.22\%$, $Rp = 2.91\%$, $R(F^2) = 4.24\%$, $DWd = 0.49$, $\chi^2 = 1.90$. Уточненные значения координат атомов и тепловых параметров для соединения $Zn_4Nb_2O_9$ представлены в таблице 2.

Таблица 2. Уточненные значения координат атомов и тепловых параметров для соединения $Zn_4Nb_2O_9$ (пр. гр. $P-3c1$).

| Атом | Поз | x/a | y/b | z/c | U _i /U _e *100 | N |
|------|-----|-----------|-----------|------------|-------------------------------------|-----|
| Zn1 | 4d | 1/3 | 2/3 | .01686(22) | 1.01 | 1.0 |
| Zn2 | 4d | 1/3 | 2/3 | .29642(20) | 1.97* | 1.0 |
| Nb | 4c | 0 | 0 | .35940(11) | 0.50* | 1.0 |
| O1 | 6f | .2821(17) | 0 | 1/4 | 0.30(25) | 1.0 |
| O2 | 12g | .3508(8) | .3056(22) | .0818(4) | .94(18) | 1.0 |

На основе уточненных значений координат атомов были вычислены основные межатомные расстояния. Следует обратить внимание на неэквивалентность локального окружения Zn1 и Zn2. Среднее расстояние Zn1-O (2.115 Å) короче нежели Zn2-O (2.159 Å). Это же обстоятельство проявляется и в величинах U_{150} : 1.01 и 1.97, соответственно.

Корректность и правильность наших структурных уточнений была подтверждена результатами кристаллохимического расчета суммы валентных усилий $Zn_4Nb_2O_9$.

система $MnO - Ta_2O_5$

Исследования, проведенные в системе $MnO - Ta_2O_5$, показали, что при $T = 1400^\circ C$, $P = 8$ ГПа и продолжительности синтеза $\tau = 20$ мин. наблюдается формирование новой модификации НР- $MnTa_2O_6$.

Рентгенограмма была проиндексирована в орторомбической примитивной ячейке (структурный тип, иксиолита) с параметрами $a = 4.7471(2)$ Å, $b = 5.7438(2)$ Å и $c = 5.1480(2)$ Å. Первоначально было предположено, что она кристаллизуется в структурном типе α - PbO_2 , т.е. кристаллохимическая формула этой модификации может быть записана как $(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_2$ (пр. гр. $Pbcn$, $Z = 4$). Однако, ряд рефлексов на дифрактограмме описать с помощью представленной выше модели не удалось. Одним из возможных объяснений наблюдаемых отклонений стало предположение о несоразмерности структуры этого соединения.

Исследование методом электронной дифракции большого числа кристаллитов показало наличие на электронограммах спутниковых рефлексов (рис. 4)

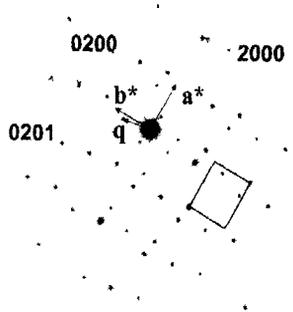


Рис. 4. Точечная электронная дифракция зоны $[001]$ кристаллов $MnTa_2O_6$.

Из серии картин точечной дифракции, полученных при последовательном вращении кристаллита, обнаружено, что все спутниковые рефлексы могут быть описаны вектором модуляции $q = (\alpha\beta 0)$, $q = \alpha \times a^* + \beta \times b^*$. Этим же вектором можно описать и дополнительные рефлексы на рентгенограмме. Наличие модуляции понижает трехмерную симметрию решетки от пр. гр. $Pbcn$ до пр. гр. $P112_1/n$, а с учетом вектора модуляции в четырехмерном пространстве получаем пространственную группу $P:P112_1/n(\alpha\beta 0)$.

Структура α -PbO₂ использовалась как исходная модель. Предполагалось, что все катионные и анионные позиции заняты полностью. Затем данная структурная модель из пр. гр. *Pbcn* была преобразована в модель, содержащую вектор модуляции и описываемую в пр. гр. *P 112₁/n(aβ0)*.

При описании занятости позиций была использована функция Кренеля, которая позволила сохранить постоянство значения полной занятости в ходе уточнения. Функция Кренеля является простой переменной функцией, которая в нашем конкретном случае выглядела следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{ll} p_{Mn}(x_4) = 1, p_{Ta}(x_4) = 0 & x_4 \in x_4^0(Mn) - \Delta_{Mn}/2, x_4^0(Mn) + \Delta_{Mn}/2 \\ p_{Mn}(x_4) = 0, p_{Ta}(x_4) = 1 & x_4 \in x_4^0(Ta) - \Delta_{Ta}/2, x_4^0(Ta) + \Delta_{Ta}/2 \end{array} \right. \quad (5)$$

где x_4 – координата в четырехмерном пространстве, p_v – позиция v атома, x_4^0 – центр волновой функции Кренеля, n – число трансляций вдоль x_4 , Δ – ширина волны. Вместе эти два интервала создают один период x_4 .

Позиции металла были разбиты на две. Одна из них, содержащая Mn1 и Ta1, была смоделирована на основе описанной выше волновой функции Кренеля, и другая, Mn2 и Ta2, была смоделирована как синусоидальная модуляционная волна занятости первого порядка. Состав элементарной ячейки сохранялся постоянным благодаря использованию противоположных по фазе для Mn2 и Ta2 гармонических модуляционных волн в комбинации с наложением ограничений:

$$\left\{ \begin{array}{l} o[Mn2] = 1/3 (1 - ai[Mn1]) \\ ai[Ta1] = ai[Mn1] \\ o[Ta2] = 2/3 (1 - ai[Mn1]) \end{array} \right. \quad (6)$$

где, $o[i]$ – среднее значение занятости для моделированных атомов и $ai[i]$ – максимальная занятость для атомов, модулированных по волновой функции Кренеля.

Детали конечного уточнения, атомные координаты и модуляционные параметры даны в таблицах 3, 4.

Правильность выбора модели была подтверждена сравнением полученных из экспериментальных данных и теоретических карт Фурье. В обоих случаях основная часть электронной плотности сосредоточена вокруг атомов металлов. На большинстве карт для кислородных атомов позиции атомов были определены достаточно точно.

Таблица 3. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры.

| | | |
|---|--|-----------|
| Супергруппа | $PP2_1/n$ ($a\beta 0$) | |
| a (Å) | | 4.7472(2) |
| b (Å) | | 5.7453(3) |
| c (Å) | | 5.1496(3) |
| γ (°) | | 90.023(9) |
| вектор модуляции q | $-0.1038(4)\mathbf{a}^* + 0.6910(7)\mathbf{b}^*$ | |
| Число формульных единиц Z | | 4 |
| Объем элементарной ячейки V (Å ³) | | 140.45(1) |
| Плотность (расчетная) (гр см ⁻³) | | 8.082(1) |
| Преимущественная ориентация | | (2 1 0) |
| Функция минимизации | $P = \sum w(F_{calc}^2 - F_{obs}^2)^2$ | |
| Число уточняемых параметров | | 52 |
| Профильный фактор R_p | | 0.067 |
| Взвешенный профильный фактор wR_p | | 0.0904 |
| GoF (goodness of fit) | | 2.37 |
| Структурный фактор R_{obs} | | 0.0826 |
| Взвешенный структурный фактор wR_{obs} | | 0.0606 |
| Взвешенный структурный фактор для основных рефлексов wR_{obs} | | 0.0498 |
| Взвешенный структурный фактор с учетом спутников первого порядка wR_{obs} | | 0.0606 |
| Взвешенный структурный фактор с учетом спутников второго порядка wR_{obs} | | 0.0883 |

Таблица 4. Результаты уточнения атомных параметров для модели несоизмерной структуры $HP-MnTa_2O_6$.

| Атом | позиция | x | y | z | Изотропный тепловой параметр (Å ²) | заселенность |
|------|---------|-----------|-----------|-----------|--|--------------|
| Me | 4e | 0.054(20) | 0.3319(9) | 0.247(3) | 0.0010(9) | 1 |
| O1 | 4e | 0.666(10) | 0.122(13) | 0.372(11) | 0.0010 | 1 |
| O2 | 4e | 0.245(13) | 0.113(13) | 0.072(14) | 0.0010 | 1 |

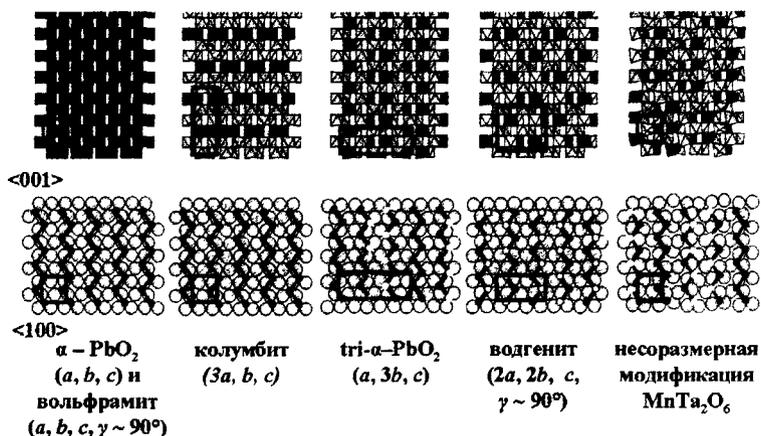


Рис. 5. Проекция структуры $\alpha\text{-PbO}_2$ и структур родственного типу $\alpha\text{-PbO}_2$ вдоль оси c (вверху) и вдоль оси a (внизу). Сплошной линией показана элементарная ячейка.

На рис. 5 представлены различные типы распределения катионов в слоях октаэдров характерные для структур на основе $\alpha - \text{PbO}_2$ типа. Сравнение типов распределения указывает на то, что, полученная нами несоразмерная модификация НР- MnTa_2O_6 сильно похожа на tri- $\alpha\text{-PbO}_2$ структуру (ZnTa_2O_6), а именно, имеет одинаковый мотив распределения катионов в цепочках в слоях, перпендикулярных направлению $\langle 100 \rangle$ в кристалле. Но если в структуре tri- $\alpha\text{-PbO}_2$ такой мотив, состоящий из трех цепочек катионов, четко транслируется с шагом $\frac{1}{2}$ вдоль осей a и b , то в случае несоразмерной модификации НР- MnTa_2O_6 происходит нарушение в подобном чередовании, т. е. в ZnTa_2O_6 повторяющийся мотив можно описать с использованием вектора модуляции параллельного b^* , а в НР- MnTa_2O_6 в направлении под углом $\sim 10.3^\circ$ между вектором модуляции и осью b^* .

Таким образом, к четырем известным модификациям MnTa_2O_6 добавляется новая, полученная в условиях высоких давлений и температур и обладающая несоразмерной структурой на основе кристаллического типа $\alpha\text{-PbO}_2$. Несоразмерность описывается вектором модуляции $\mathbf{q} = -0.1038(4) \times a_a^* + 0.6910(7) \times b_a^*$.

Система $\text{ZnO} - \text{Ta}_2\text{O}_5$

В ходе исследования системы $\text{ZnO} - \text{Ta}_2\text{O}_5$ был проведен ряд опытов в области составов с соотношением Zn/Ta от 2:1 до 7:2. По аналогии с $\text{ZnO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$, в данной системе первый же эксперимент показал ($T = 1700^\circ\text{C}$, $P = 9$ ГПа, $\tau = 10$ мин.)

возможность стабилизации неизвестной ранее новой модификации фазы $Zn_4Ta_2O_9$. Рентгенограмма новой фазы была проиндцирована в тригональной сингонии с параметрами $a = 5.2052(4) \text{ \AA}$, $c = 14.068(2) \text{ \AA}$ и предполагаемой пространственной группой $P-3c1$. Для более детального исследования структуры были проведены электронно-микроскопические исследования. Локальный рентгеноспектральный анализ показал, что соотношение $Zn:Ta$ совпало с ожидаемым 2:1, в пределах ошибки метода. Дифракционные эксперименты показали формирование корундоподобной фазы во всех исследуемых образцах.

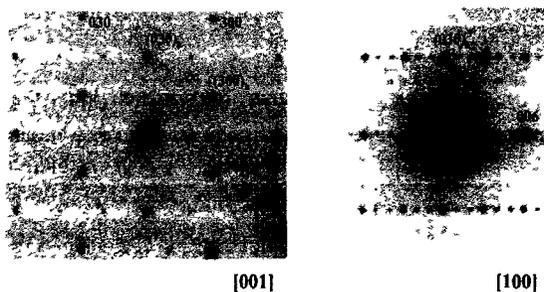


Рис. 6. Точечная электронная дифракция зон [001], [100] кристаллов $Zn_4Ta_2O_9$.

На картинах точечной электронной дифракции зон [100], [001] были обнаружены сверхструктурные рефлексы (рис. 6), связанные с рефлексами тригональной субъячейки следующим образом:

$$\begin{aligned} a_h &= \sqrt{3} \times a, \\ c_h &= c, \end{aligned} \quad (7)$$

где a_h , c_h – параметры сверхячейки, a , c – параметры подъячейки.

Анализ законов погасания $h-h-2hl$ ($l=2n$) и $000l$ ($l=2n$) указывает на две возможные пространственные группы, $P-31c$ или $P31c$, удовлетворяющие данным условиям.

Образование сверхструктуры свидетельствует о формировании совершенно нового, не известного ранее, типа распределения катионов в октаэдрическом кислородном окружении на основе структурного типа корунда.

Построенная из данных электронной дифракции модель является лишь одним из возможных вариантов упорядочения катионов (рис. 7 (г)). Как предполагается, в рассматриваемой структуре формируются два типа катионных цепочек К первому типу относятся цепочки (AA)(AA), образование которых является характерной чертой

описанной ранее структуры $Mn_4Nb_2O_9$ (рис. 7 (в)). Ко второму – цепочки (AB)(AB) и (BA)(BA), характерные для структурного типа ильменита (Рис. 7 (б)) Такое расположение атомов в цепочках порождает последовательность слоев вдоль направления $\langle 001 \rangle$, которая характерна для структуры $Mn_4Nb_2O_9$ и имеет вид $\{A+B\}\{A+B\}\{A\}\{A+B\}\{A+B\}\{A\}$. Однако, стоит отметить, что в случае $Mn_4Nb_2O_9$ не происходит формирование цепочек типа (AB)(AB), присущих структуре $Zn_4Ta_2O_9$. Таким образом, новая корундоподобная модификация HP- $Zn_4Ta_2O_9$ обладает отличным от ранее известных типом сверхструктуры, сочетающим характерный для структуры ильменита тип упорядочения катионов в цепочках и характерный для структуры $Mn_4Nb_2O_9$ тип чередования слоев октаэдров.

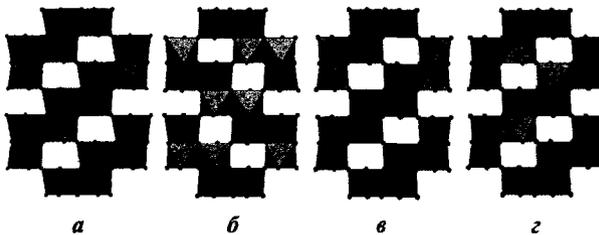


Рис. 7. Типы структур на основе структурного типа корунда: $LiNbO_3$ (а), $FeTiO_3$ (б), $Mn_4Nb_2O_9$ (в) и модель сверхструктуры на основе $Zn_4Ta_2O_9$ (г)

Следует так же отметить, что на многих дифракционных картинах наблюдалось размытие рефлексов в полосы, связанное с нарушением четкой последовательности укладки слоев октаэдров вдоль оси c . В связи с этим было предположено, что происходит формирование доменной структуры, образованной срастанием доменов описанной выше сверхструктуры и доменов, обладающих нарушением чередования слоев октаэдров вдоль оси c .

Таким образом, кристаллическая структура новой корундоподобной модификации HP- $Zn_4Ta_2O_9$ значительно отличается от опубликованной моноклинной (пр. гр. $C2/c$, $Z = 8$). Решетка этой модификации сходна с решеткой тригональной модификации $Mn_4Nb_2O_9$, но имеет сверхструктуру, параметры ячейки которой связаны соотношениями вида: $a_{\text{супер}} = \sqrt{3} * a$, $c_{\text{супер}} = c$, а возможными пространственными группами являются $P-31c$ или $P31c$. Фазовый переход с подгрупповой связью обусловлен взаимным упорядочением атомов цинка в плоскостях перпендикулярных оси c . Но, как и в случае HP- $Mn_4Nb_2O_9$, реальная структура состоит из множества сросшихся доменов, обладающих описанной сверхструктурой и структурой, не имеющей четкой последовательности укладки слоев октаэдров.

ВЫВОДЫ

В рамках данного диссертационного исследования был проведен комплекс работ по термобарическому синтезу, изучению кристаллической структуры и анализу кристаллохимического строения новых полиморфных модификаций соединений $A_nB_2O_{5+n}$ ($n=1, 4$, $A = Mn, Zn$; $B = Nb, Ta$).

- 1) Методом термобарического синтеза впервые получены:
 - а) новое соединение $Zn_4Nb_2O_9$;
 - б) новые корундоподобные модификации соединений $Mn_4Nb_2O_9$, $Zn_4Ta_2O_9$;
 - в) новая несоразмерная модификация $MnTa_2O_6$.
- 2) Проведено детальное изучение кристаллической структуры новой фазы высокого давления $MnTa_2O_6$. Показано, что:
 - а) данная модификация по своему строению относится к структурному типу α PbO_2 (пр. гр. $Pbcn$, $Z=4$), но имеет модулированную структуру, которая может быть описана только с применением дополнительного вектора трансляции в четырехмерной пространственной группе $P P112_1/n(\alpha\beta 0)$ с вектором модуляции $q = -0.1038(4)\cdot a^* + 0.6910(7)\cdot b^*$;
 - б) несоразмерность обусловлена концентрационными флуктуациями заселенности атомами Mn и Ta позиций в структуре $\alpha - PbO_2$, которые приводят к модуляции позиции кислородных и металлических атомов. Модуляция заселенности описывается комбинацией функций Кренеля и синусоиды, а позиционная модуляция – только синусоидальной функцией;
 - в) в этих же условиях ниобиевый аналог этого соединения – $MnNb_2O_6$ (колумбит), так же производный от $\alpha - PbO_2$, во всем исследованном диапазоне не имеет фазовых переходов.
- 3) Методами электронной микроскопии изучена кристаллическая структура новой «псевдоромбоэдрической» фазы высокого давления HP- $Mn_4Nb_2O_9$. Показано, что:
 - а) реальная структура является более сложной по сравнению с предложенной из рентгенографических данных моделью на основе типа $LiNbO_3$ (пр.гр. $R3c$) с химической формулой $Mn(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_9$;
 - б) реальная решетка исследованных кристаллов является моноклинной (пр. гр. $C2/c$ или Cc). Кристаллиты моноклинной модификации имеют полидоменное строение. В ряде этих доменов наблюдается частичное разупорядочение, проявляющееся на картинах электронной дифракции в размывании рефлексов в полосы. Небольшое число доменов относится к тригональной сингонии и имеет параметры, соответствующие хорошо известной модификации $Mn_4Nb_2O_9$ с пр. гр. $P-3c1$;
 - в) «псевдоромбоэдрическая» решетка фазы $Mn_4Nb_2O_9$ является усредненной

моделью от нескольких ориентационно-связанных фаз (моноклинная, разупорядоченная и тригональная), имеющих корундоподобную структуру. Существование этих доменов указывает на фазовый переход в $Mn_4Nb_2O_9$ от тригональной (пр. гр. $P-3c1$) к моноклинной (пр. гр. $C2/c$ или Cc) модификации с подгрупповой связью.

- 4) Кристаллическая структура новой фазы высокого давления $Zn_4Nb_2O_9$ была определена и уточнена с использованием электронной и рентгеновской дифракций. Новое соединение $Zn_4Nb_2O_9$ является изоструктурным с $Mn_4Nb_2O_9$, получаемым в нормальных условиях (пр. гр. $P-3c1$, $Z = 2$).
- 5) На основе комбинирования электронографических и рентгенографических данных для новой модификации фазы $Zn_4Ta_2O_9$ установлено:
 - а) кристаллическая структура этой модификации значительно отличается от опубликованной моноклинной (пр. гр. $C2/c$, $Z = 8$) и относится к типу корунда. Решетка этой модификации имеет сверхструктуру, параметры ячейки которой связана с ромбоэдрической соотношениями вида: $a_{\text{супер}} = \sqrt{3} * a$, $c_{\text{супер}} = c$, с возможными пр. гр. $P-31c$ или $P31c$, являющимися подгруппами от пр. гр. $P-3c1$;
 - б) фазовый переход с подгрупповой связью обусловлен взаимным упорядочением атомов цинка в плоскостях перпендикулярных оси c , и принципиально отличается от наблюдаемого в $Mn_4Nb_2O_9$, где понижение симметрии происходит с сохранением взаимного расположения атомов Mn и Nb .

Цитируемая литература

- 1 Bertaut F., Corliss L., Forrat F. - Compt. Rend., Vol. 251, 1960, p. 1733-1735.
- 2 Kim D.-W., Kim D.-Y., Hong K. S. - J. Mater. Res., Vol. 15, №6, 2000, p.1331-1335.
- 3 Esmaeilzadeh S., Grins J. - J. Solid State Sciences, 2002, № 4, p. 117-123.
- 4 Rohweder U., Muller-Buschbaum Hk. - J. of the Less-Common Metals, № 138, 1988, p 79-86.
- 5 Muller-Buschbaum Hk., Wichmann R. Z. - Anorg. Allg. Chem., № 536, 1986, p. 5-23.
- 6 Waburg R., Muller-Buschbaum Hk. Z. Anorg. Allg. Chem.- 1984.- № 508.- p. 55-60.
- 7 Hyo-Jong Lee, Kug-Sun Hong, Sang-Joo Kim, In-Tae Kim - Materials Research Bulletin, Vol. 32, № 7, 1997, p. 847-855.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В
СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Тютюнник А.П., Дьячкова Т.В., Зубков В.Г., Таракина Н.В., Зайнулин Ю.Г. Новые фазы в системе $\text{MnO-Nb}_2\text{O}_5$, полученных при воздействии высоких давлений и температур – Всероссийская конференция "Химия твердого тела и функциональные материалы", г. Екатеринбург, 24-27 октября 2000 г., Сборник тез. докладов, с. 358
2. Tyutyunnik A.P., Zubkov V.G., D'yachkova T.V., Tarakina N.V., Zainulin Yu.G., Svensson G. High-pressure high-temperature synthesis of $\text{Mn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. A XRD and TEM study - Solid State Sciences, 4 (2002), 941-949
3. Таракина Н.В., Тютюнник А.П., Дьячкова Т.В., Зубков В.Г., Зайнулин Ю.Г. Новые фазы в системе $\text{MnO-Nb}_2\text{O}_5$, полученных при воздействии высоких давлений и температур - Юбилейная X Всероссийская студенческая конференция "Проблемы теоретической и экспериментальной химии", г. Екатеринбург, 2000г., Сборник тез. докладов, с. 54
4. Тютюнник А.П., Таракина Н.В., Дьячкова Т.В., Зубков В.Г., Зайнулин Ю.Г., Свенсон Г. Новые фазы в системе $\text{MnO-Ta}_2\text{O}_5$, полученные под воздействием высоких давлений и температур - III Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ-2001), май 2001, Сборник тез. докладов, с. 160
5. Таракина Н.В., Тютюнник А.П., Дьячкова Т.В., Зубков В.Г., Зайнулин Ю.Г., Свенсон Г. Новые фазы в системе $\text{MnO-Nb}_2\text{O}_5$, полученные под воздействием высоких давлений и температур - III Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ-2001), май 2001, Сборник тез. докладов, с.155
6. Tyutyunnik A.P., Tarakina N.V., Zubkov V.G., D'yachkova T.V., Zainulin Yu.G., Svensson G. New phases in the Mn - Nb(Ta) - O system prepared by high-pressure high-temperature - International Workshop MSU-HTSC VI High-temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering." June 24-30, 2001, Moscow-St.Petersburg, Russia, с. 41.
7. Таракина Н.В., Тютюнник А.П., Дьячкова Т.В., Зубков В.Г., Зайнулин Ю.Г., Свенсон Г. Новые фазы в системе $\text{MnO-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{MnO-Ta}_2\text{O}_5$ полученные под воздействием высоких давлений и температур - XI Всероссийская студенческая конференция "Проблемы теоретической и экспериментальной химии", г. Екатеринбург, 2001г., Сборник тез. докладов, с. 63 – 64.

8. Тютюнник А.П., Таракина Н.В., Дьячкова Т.В., Зубков В.Г., Зайнулин Ю.Г., Свенсон Г. Термобарический синтез и полиморфный фазовый переход в $Mn_4Nb_2O_9$ "Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования", №7, 2002, с. 53-57.
9. Тютюнник А.П., Таракина Н.В., Дьячкова Т.В., Зубков В.Г., Зайнулин Ю.Г., Свенсон Г. Новые фазы в системе $MnO-Nb(Ta)_2O_5$, полученные в условиях высоких давлений и температур - Семинар СО РАН - УрО РАН. "Термодинамика и неорганические материалы", 23-25 октября 2001 г., г. Новосибирск, Сборник тез. докладов, с. 123.
10. Тютюнник А.П., Таракина Н.В., Дьячкова Т.В., Зубков В.Г., Зайнулин Ю.Г., Свенсон Г., Ханнерц Х. Термобарический синтез и кристаллическая структура новых фаз $Zn_4Nb_2O_9$ и $Zn_4Ta_2O_9$ - Российская конференция "Фазовые превращения при высоких давлениях", г. Черноголовка, 2002г., Сборник тез. докладов, с. 16.
11. Тютюнник А.П., Таракина Н.В., Дьячкова Т.В., Зубков В.Г., Зайнулин Ю.Г., Свенсон Г., Саягуес М. Новые фазы в системе $MnO-Nb(Ta)_2O_5$, полученные в условиях высоких давлений и температур - Журнал структурной химии, №2, 2003, стр. 286 – 289.
12. Таракина Н.В., Тютюнник А.П., Дьячкова Т.В., Зубков В.Г., Зайнулин Ю.Г., Свенсон Г., Ханнерц Х. Термобарический синтез и кристаллическая структура новых упорядоченных корундоподобных фаз $Zn_4Nb_2O_9$ и $Zn_4Ta_2O_9$ - Международный симпозиум «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах», 4-7 сентября, 2002 г., Сочи, том 2, Сборник тез. докладов, с.106.
13. Тютюнник А.П., Таракина Н.В., Дьячкова Т.В., Зубков В.Г., Зайнулин Ю.Г., Свенсон Г., Ханнерц Х. Термобарический синтез и процессы упорядочения в новой модификации $MnTa_2O_6$ - Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», 9-12 сентября, 2002 г., Сочи, том 2, Сборник тез. докладов, с.116.
14. Тютюнник А.П., Таракина Н.В., Дьячкова Т.В., Зубков В.Г., Зайнулин Ю.Г., Свенсон Г., Ханнерц Х. Термобарический синтез и несоизмерная кристаллическая структура новой фазы $MnTa_2O_6$. Семинар СО РАН – УрО РАН «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика», 24-26 сентября, 2002 г., Екатеринбург, Сборник тез. докладов, с. 215.
15. Таракина Н.В., Тютюнник А.П., Дьячкова Т.В., Зубков В.Г., Зайнулин Ю.Г., Свенсон Г., Ханнерц Х. Термобарический синтез и кристаллическая структура новых фаз $Zn_4Nb_2O_9$ и $Zn_4Ta_2O_9$ - Семинар СО РАН – УрО РАН «Новые

- неорганические материалы и химическая термодинамика", 24-26 сентября, 2002 г., Екатеринбург, Сборник тез. докладов, с. 213.
16. Tarakina N., Tyutyunnik A.P., D'yachkova T.V., Zubkov V.G., Zainulin Yu.G., Svensson G., Hannerz H. Thermo-baric synthesis and crystal structure of the new corundum related compound $Zn_4Nb_2O_9$ - Solid State Sciences, 5 (2003) 459-463.
 17. Таракина Н.В., Тютюнник А.П., Дьячкова Т.В., Зубков В.Г., Зайнулин Ю.Г., Свенсон Г., Ханнерц Х. Термобарический синтез и кристаллическая структура новых корундоподобных фаз $Zn_4Nb_2O_9$ и $Zn_4Ta_2O_9$ - XV Международное совещание по рентгенографии и кристаллохимии минералов, 15-19 сентября 2003 г., г. Санкт-Петербург, Сборник тез. докладов, с. 259 – 260.
 18. Тютюнник А.П., Таракина Н.В., Дьячкова Т.В., Зубков В.Г., Зайнулин Ю.Г., Свенсон Г., Ханнерц Х. Термобарический синтез и модулированная кристаллическая структура новой модификации $MnTa_2O_6$ - XV Международное совещание по рентгенографии и кристаллохимии минералов, 15-19 сентября 2003 г., г. Санкт-Петербург, Сборник тез. докладов, с. 261.
 19. Таракина Н.В., Тютюнник А.П., Дьячкова Т.В., Зубков В.Г., Зайнулин Ю.Г., Свенсон Г., Ханнерц Х. Термобарический синтез и кристаллическая структура несоответствующей модификации $MnTa_2O_6$, соответствующей α - PbO_2 кристаллическому типу - XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 21-26 сентября 2003 г., г. Казань, Сборник тез. докладов, с. 311.
 20. Тютюнник А.П., Таракина Н.В., Дьячкова Т.В., Зубков В.Г., Зайнулин Ю.Г., Свенсон Г. Новые фазы в системе $ZnO-Ta_2O_5$, полученные под воздействием высоких давлений и температур. Третий семинар СО РАН - УрО РАН. "Термодинамика и материаловедение", 3-5 ноября 2003 г., г. Новосибирск, Сборник тез. докладов, с. 54.
 21. Tarakina N., Tyutyunnik A.P., D'yachkova T.V., Zubkov V.G., Zainulin Yu.G., Svensson G., Hannerz H. High temperature / high pressure synthesis and crystal structure of the incommensurately modulated, α - PbO_2 related compound, $MnTa_2O_6$ - Solid State Sciences, (2003) v. 5, pp. 983-994.
 22. Тютюнник А.П., Таракина Н.В., Дьячкова Т.В., Зубков В.Г., Зайнулин Ю.Г., Свенсон Г. Исследование полиморфизма в ниобатах и танталатах 3d – переходных элементов в условиях высоких давлений и температур - III Международная конференция «Фазовые превращения при высоких давлениях», 1-3 июня 2004 г., г. Черноголовка, Сборник тез. докладов, с. 0-40.
 23. Таракина Н.В., Тютюнник А.П., Дьячкова Т.В., Зубков В.Г., Зайнулин Ю.Г., Свенсон Г. Исследование явлений полиморфизма в танталатах железа и цинка в

условиях высоких давлений и температур - Всероссийская конференция, IV семинар СО РАН – УрО РАН «Химия твердого тела и функциональные материалы», 26-29 октября 2004 г. Сборник тез. докладов, с. 393.

24. Таракина Н.В., Тютюнник А.П., Зубков В.Г., Никулина Е.А., Леонидов И.И., Дьячкова Т.В., Зайнулин Ю.Г., Свенсон Г. Синтез и кристаллическая структура новых корундоподобных фаз $A_2B_2O_9$ ($A=Mg, Ni, Zn$; $B=Nb, Ta$) – Пятый семинар СО РАН - УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», 26-28 сентября 2005 г., Сборник тез. докладов, с.210.

05 - 2 2 6 9 7

РНБ Русский фонд

2006-4
23594