

Ю. О. Тітов¹, Н. М. Білявина¹,
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник¹, В. В. Чумак²

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

²Житомирський державний університет ім. Івана Франка

E-mail: tit@univ.kiev.ua

Кристалічна структура ізовалентно заміщених шаруватих індатів $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$

Встановлено умови ізовалентного заміщення атомів Ва в шаруватій перовськітоподібній структурі (ШПС) $BaLa_2In_2O_7$ по типу $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ ($0 \leq x \leq 0,75$). Методом рентгенівської дифракції на порошку визначено ШПС індатів $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ ($x = 0, 0,2, 0,5$ і $0,7$). Установлено належність ШПС $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ до структурного типу $SrLa_2Sc_2O_7$ (пр. гр. Fmmm) та виявлено взаємозв'язки склад – будова ШПС. Показано, що збільшення вмісту стронцію в ШПС $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ підвищує ступінь деформації міжблочних поліедрів AO_9 і зменшує довжину міжблочної відстані $A(2)-O(2)$ в ШПС $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$.

Ключові слова: шарувата перовськітоподібна структура, ізоморфне заміщення, порошкова рентгенівська дифракція.

Серед представників сімейства Руддлсдена–Поппера загального складу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) особливу увагу привертають сполуки зі значною розмірною невідповідністю А- і В-підґраток їх ШПС [1, 2], оскільки більшість властивостей оксидних функціональних матеріалів обумовлена деформацією їх кристалічної структури. До таких сполук належать нечисленні індати загального складу $A^{II}Ln_nIn_nO_{3n+1}$ [3], в А-позиції ШПС яких знаходяться катіони лужноземельних металів та РЗЕ, а у В-позиції ШПС розташовані великі катіони In^{3+} .

Одним із шляхів регулювання властивостей сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ є ізоморфні заміщення атомів в їх ШПС. На сьогодні досить детально встановлена протяжність областей з ШПС в рядах одно- і двошарових сполук типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ залежно від розмірів атомів РЗЕ [3], тоді як дані щодо меж ізовалентного заміщення атомів лужноземельних металів в їх ШПС практично відсутні.

Мета даної роботи — визначення умов ізовалентного заміщення атомів Ва в ШПС $BaLa_2In_2O_7$ по типу $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ та дослідження його впливу на особливості будови двошарової ШПС індатів $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$.

Полікристалічні зразки $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ одержано послідовною термообробкою (1170 К 5 год, 1570 К 3 + 3 год) спільнозакристалізованих солей. Як вихідні речовини використовувалися: $La(NO_3)_3$, $In(NO_3)_3$, $Sr(NO_3)_2$ та $BaAc_2$ марок "хч" і "чда". Рентгенівські дифракційні спектри записано на дифрактометрі ДРОН-3 у дискретному режимі (крок сканування $0,03^\circ$, експозиція в точці 5 с) на мідному фільтрованому випромінюванні. Управління процесом зйомки та збором інформації, початкова обробка дифрактограм, а також структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу [4].

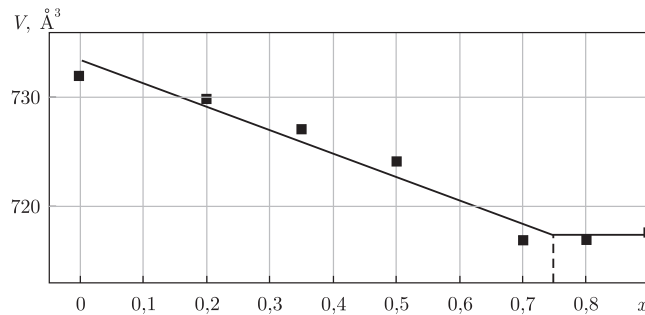


Рис. 1. Залежність об'єму елементарної комірки ШПС $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ від ступеня заміщення атомів Ba (значення x)

Дослідження меж ізовалентного заміщення атомів Ba на атоми Sr в ШПС $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ по типу $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ показало існування широкої ($0 \leq x \leq 0,75$) області фаз з ШПС (рис. 1). Лінійний характер залежності $V = f(x)$ дає підставу розглядати їх як обмежений ряд твердих розчинів з ШПС.

За об'єкти дослідження впливу ізовалентного заміщення атомів лужноземельного металу на особливості будови ШПС були вибрані фази складу $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ з $x = 0,2, 0,5$ і $0,7$. Дифрактограми $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ та $\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ виявилися подібними до дифрактограм двошарових $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $P4_2/mnm$ [5]) та $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$ [6]), а їх індексування показало належність ШПС $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 0,5$ і $0,7$) до ромбічної сингонії. Систематика погасань відбиттів на їх дифрактограмах відповідає центросиметричній просторовій групі $Fm\bar{3}m$. Дифрактограма $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 0,2$), аналогічно дифрактограмі незаміщеного індату $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$, задовільно індексується в тетрагональній сингонії. Проте подальші структурні розрахунки показали належність ШПС $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ до ромбічної сингонії, а різниця в величинах періодів a і b її ШПС, очевидно, менша точності їх визначення ($0,003 \text{ \AA}$).

Первинну оцінку координатних параметрів атомів для початкових моделей $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 0,2, 0,5$ і $0,7$) проведено за відомими структурними даними для $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) [6]. Зіставлення експериментальних і розрахованих інтенсивностей відбиттів для запропонованих моделей структури $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ із статистичним розподілом атомів Ba, Sr та La по А-позиціях ШПС показало їх задовільну збіжність.

Результати уточнення координатних та теплових параметрів структур ізовалентно заміщених індатів $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ та інші структурні дані наведені в табл. 1 і 2 та на рис. 2. Уточнений при розрахунку структури склад цих зразків у межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

Згідно з [5], розподіл атомів Ba та La у ШПС вихідного індату $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ є повністю впорядкованим із локалізацією великих атомів Ba в центрі блока в поліедрах BaO_{12} , а менших атомів La на межі блока в поліедрах LaO_9 . Враховуючи вищевказане, нами було проведено також уточнення початкових моделей ШПС ізовалентно заміщених фаз $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ із впорядкованим розподілом атомів Ba та Sr лише в центрі перовськітоподібного блока (поліедр $\text{A}^{\text{II}}\text{O}_{12}$, позиція 4b), а атомів La на границях блока (поліедр LaO_9 , позиція 8i).

Зіставлення значень одержаних факторів недостовірності для обох типів моделей будови ШПС ізовалентно заміщених фаз $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 0,2, 0,5$ і $0,7$) показало, що

Таблиця 1. Кристаллографічні дані Ва_{0,3}St_{0,7}La₂In₂O₇, Ва_{0,5}St_{0,5}La₂In₂O₇ та Ва_{0,8}St_{0,2}La₂In₂O₇ (пр. гр. *Fm $\bar{3}m$*)

Позиція	Атом	Ва _{0,3} St _{0,7} La ₂ In ₂ O ₇			Ва _{0,5} St _{0,5} La ₂ In ₂ O ₇			Ва _{0,8} St _{0,2} La ₂ In ₂ O ₇					
		X	Y	Z	Заповнення	X	Y	Z	Заповнення	X	Y	Z	Заповнення
4b	Ba(1)	0	0	0,5	0,100	0	0	0,5	0,167	0	0	0,5	0,267
4b	Sr(1)	0	0	0,5	0,233	0	0	0,5	0,167	0	0	0,5	0,067
4b	La(1)	0	0	0,5	0,667	0	0	0,5	0,666	0	0	0,5	0,666
8i	Ba(2)	0	0	0,3135(3)	0,100	0	0	0,3153(3)	0,167	0	0	0,3193(3)	0,267
8i	Sr(2)	0	0	0,3135(3)	0,233	0	0	0,3153(3)	0,167	0	0	0,3193(3)	0,067
8i	La(2)	0	0	0,3135(3)	0,667	0	0	0,3153(3)	0,666	0	0	0,3193(3)	0,666
8i	In	0	0	0,0975(2)	1	0	0	0,1005(2)	1	0	0	0,1063(2)	1
4a	O(1)	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	1
8i	O(2)	0	0	0,210(2)	1	0	0	0,208(2)	1	0	0	0,206(2)	1
16j	O(3)	0,25	0,25	0,107(2)	1	0,25	0,25	0,107(2)	1	0,25	0,25	0,108(2)	1
Періоди кристалічної ґратки, Å		$a = 5,882(2)$			$a = 5,918(1)$			$a = 5,900(3)$			$a = 5,900(3)$		
		$b = 5,872(2)$			$b = 5,887(2)$			$b = 5,887(2)$			$b = 5,900(3)$		
		$c = 20,753(8)$			$c = 20,787(4)$			$c = 20,787(4)$			$c = 20,96(1)$		
Фактор недостовірності		$R_B = 0,060$			$R_B = 0,065$			$R_B = 0,065$			$R_B = 0,065$		
		$R_0 = 0,018$			$R_0 = 0,026$			$R_0 = 0,026$			$R_0 = 0,024$		
Незалежні відбиття		93			94			94			94		
Загальний ізотропний B фактор, Å ²		0,94(5)			0,88(6)			0,88(6)			0,28(5)		

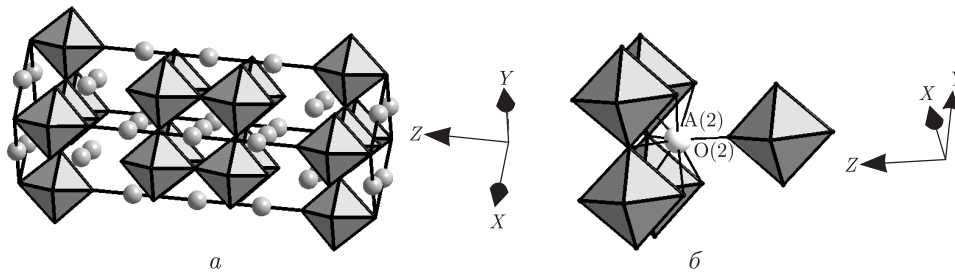


Рис. 2. Кристалічна структура $Ba_{0,8}Sr_{0,2}La_2In_2O_7$ у вигляді октаєдрів InO_6 та атомів типу А (Ba, Sr, La) (а) та будова міжблочної границі (полієдр AO_9) в ШПС $Ba_{0,3}Sr_{0,7}La_2In_2O_7$ (б)

значення R_B дуже близькі і відрізняються один від одного на 0,001–0,006. Такий підхід не дав обґрунтованих підстав для однозначного вибору способу розподілу атомів Ba, Sr та La в ШПС фаз $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$.

Кристалічна структура $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ ($x = 0,2, 0,5$ і $0,7$) є шаровою і утворена двовимірними (нескінченними в напрямках осей X і Y) перовськітоподібними блоками, кожен з яких складається з двох шарів деформованих октаєдрів InO_6 (див. рис. 2, а). Октаєдри InO_6 з'єднані тільки вершинами, причому кожний октаєдр має п'ять спільних вершин із суміжними октаєдрами одного і того ж блока. В напрямку діагоналі площини XY сусідні блоки зміщені один відносно іншого на половину ребра перовськітового куба і чергуються один з одним.

Безпосередній зв'язок між октаєдрами InO_6 сусідніх перовськітоподібних блоків в ШПС $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ відсутній. Блоки розділені шаром полієдрів AO_9 і утримуються разом за допомогою зв'язків $-O-A-O-$ (див. рис. 2, б). З дев'яти атомів оксигену полієдра AO_9 вісім (чотири $O2$ та чотири $O3$) належать до того ж блока, що і атоми А, а один атом оксигену ($O2$) належить до сусіднього блока. Довжина цього міжблочного зв'язку $A-O2$ (2,15–2,38 Å) найменша серед усіх зв'язків полієдра AO_9 і наближається до мінімально відомих відстаней $Ln-O$ (табл. 2).

Останній факт вказує на неможливість знаходження значно більших, ніж РЗЕ, атомів Ba в позиції 8i між перовськітоподібними блоками та на їх локалізацію (аналогічно ШПС $BaLa_2In_2O_7$ [5]) лише в позиції 4b у великих внутрішньоблочних пустотах перовськітоподібного блока. Враховуючи недостатню кількість атомів Ba в ШПС $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ для повного заповнення позиції 4b, а також співвідношення розмірів атомів Ba, Sr та La, можна припустити, що склад внутрішньоблочного кубооктаєдра ШПС $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ буде близький до формули $(Ba, Sr)O_{12}$, проте не виключена можливість також часткового входження до його складу і атомів La.

Одержані дані показали, що заміна атомів Ba на менші за розмірами атоми Sr в тетрагональній (пр. гр. $P4_2/mnm$) ШПС $BaLa_2In_2O_7$ по типу $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ призводить до пониження симетрії кристалічної ґратки до ромбічної (пр. гр. $Fmmm$). При цьому відбувається досить істотне зменшення ступеня деформації внутрішньоблочних полієдрів $A(1)O_{12}$ (більш ніж на порядок) та зовнішньоблочних полієдрів $A(2)O_9$ (в 2,5–3 рази), а значення $\Delta A(1)O_{12}$ і $\Delta A(2)O_9$ для $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ близькі до таких для $SrLa_2Sc_2O_7$ (пр. гр. $Fmmm$) (див. табл. 2).

Аналіз залежностей величин ступеня деформації полієдрів $A(1)O_{12}$, $A(2)O_9$, InO_6 та довжини зв'язків метал–оксиген від ступеня заміщення атомів Ba на атоми Sr в ШПС $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ показав, що зі збільшенням значення x відбуваються такі зміни:

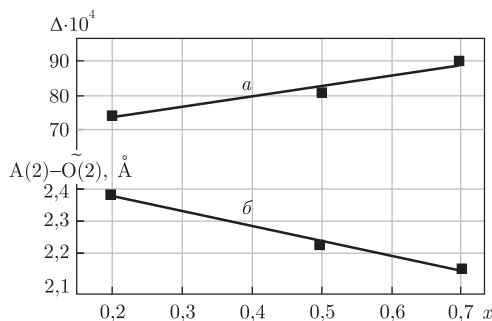


Рис. 3. Залежності ступеня деформації зовнішньоблочних поліедрів AO_9 в ШПС $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (а) та довжини міжблочного зв'язку $\text{A}(2)\text{--O}(2)$ в зовнішньоблочних поліедрах AO_9 ШПС $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (б) від ступеня заміщення атомів Ва (значення x)

1) зростає деформація зовнішньоблочних поліедрів $\text{A}(2)\text{O}_9$ (рис. 3, а);

2) зменшується довжина міжблочного зв'язку $\text{A}(2)\text{--O}(2)$ в зовнішньоблочних поліедрах $\text{A}(2)\text{O}_9$ ШПС $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (див. рис. 3, б).

Перша призводить до зростання напруженості в міжблочному просторі ШПС $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$, а друга наближує будову ШПС $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ до будови тривимірного перовськіту. Кінцевим результатом наростання дії цих факторів є руйнація ШПС фаз $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ при $x > 0,75$.

Таким чином, у даній роботі встановлено умови ізовалентного заміщення атомів Ва в ШПС $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ по типу $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ та методом Рітвельда визначено кристалічну структуру трьох ізовалентно заміщених індатів складу $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 0,2, 0,5$ та $0,7$), проаналізовано особливості будови їх ШПС та встановлено взаємозв'язки склад — будова шаруватої структури, зокрема, виявлено характер впливу вмісту атомів стронцію на ступінь деформації міжблочних поліедрів AO_9 і довжини міжблочних відстаней --O--A--O-- в ШПС $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$.

Цитована література

1. Александров К. С., Безносиков Б. В. Перовскиты. Настоящее и будущее. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 231 с.
2. Schaak R. E., Mallouk T. E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions // Chem. Mater. – 2002. – 14, No 4. – P. 1455–1471.
3. Тітов Ю. О., Слободяник М. С., Краєвська Я. А. Кристалохімічні критерії існування сполук і фаз Руддлесдена–Пошпера типу $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_n\text{B}_n^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ // Укр. хим. журн. – 2012. – 78, № 5. – С. 8–13.
4. Марків В. Я., Білявіна Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тези доп. Другої міжнар. конф. "КФМ – 97", 14–16 жовтня 1997 р. – Львів: Вид-во наук. тов-ва ім. Т. Г. Шевченка, 1997. – С. 260–261.
5. Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Краєвська Я. А., Яцуук В. П. Синтез та кристалічна структура $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ // Доп. НАН України. – 2010. – № 1. – С. 148–154.
6. Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Краєвська Я. А., Чумаєв В. В. Синтез та кристалічна структура шаруватих скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ // Доп. НАН України. – 2009. – № 3. – С. 155–161.
7. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. – 1976. – A32, No 5. – P. 751–767.

References

1. *Alexandrov K. S., Beznosikov B. V.* Perovskites. The present and future, Novosibirsk: Publ. SO RAN, 2004 (in Russian).
2. *Schaak R. E., Mallouk T. E.* Chem. Mater., 2002, **14**, No 4: 1455–1471.
3. *Titov Yu. A., Slobodyanik M. S., Kravetska Ya. A.* Ukr. Khim. Zh., 2012, **78**, No 5: 8–13 (in Ukrainian).
4. *Markiv V. Ya., Belyavina N. M.* Proc. of the IIInd Intern. Conf. "KFM-97", Lviv 14–16 October, 1997: 260–261 (in Ukrainian).
5. *Titov Yu. A., Belyavina N. M., Markiv V. Ya., Slobodyanik M. S., Kravetska Ya. A., Yaschuk V. P.* Dopov. NAN Ukraine, 2010, No 1: 148–154 (in Ukrainian).
6. *Titov Yu. A., Belyavina N. M., Markiv V. Ya., Slobodyanik M. S., Kravetska Ya. A., Chumak V. V.* Dopov. NAN Ukraine, 2009, No 3: 155–161 (in Ukrainian).
7. *Shannon R. D.* Acta Cryst., 1976, **A32**, No 5: 751–767.

Надійшло до редакції 06.10.2015

Ю. А. Титов¹, Н. Н. Белявина¹,

член-корреспондент НАН України **Н. С. Слободяник¹, В. В. Чумак²**

¹Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

²Житомирский национальный университет им. Ивана Франко

E-mail: tit@univ.kiev.ua

Кристаллическая структура изовалентно замещенных слоистых индатов $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$

Установлены условия изовалентного замещения атомов Ba в слоистой перовскитоподобной структуре (СПС) $BaLa_2In_2O_7$ по типу $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ ($0 \leq x \leq 0,75$). Методом рентгеновской дифракции на порошке определена СПС индатов $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ ($x = 0,2, 0,5$ и $0,7$). Установлена принадлежность СПС $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ к структурному типу $SrLa_2Sc_2O_7$ (пр. гр. Fm $\bar{3}m$) и выявлены взаимосвязи состав – строение СПС. Показано, что увеличение содержания стронция в СПС $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ повышает степень деформации межблочных полиэдров AO_9 и уменьшает длину межблочного расстояния $A(2)–O(2)$ в СПС $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$.

Ключевые слова: слоистая перовскитоподобная структура, изоморфное замещение, порошковая рентгеновская дифракция.

Yu. A. Titov¹, N. M. Belyavina¹,

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanik¹, V. V Chumak²**

¹Taras Shevchenko National University of Kiev

²Ivan Franko State University of Zhytomyr

E-mail: tit@univ.kiev.ua

Crystal structure of isovalent substituted layered indates $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$

Conditions of isovalent substitution of barium atoms in layered perovskite-like structure (LPS) of $BaLa_2In_2O_7$ by the type $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ ($0 \leq x \leq 0.75$) are determined. The LPS of indates $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ ($x = 0.2, 0.5, \text{ and } 0.7$) are determined by X-ray powder diffraction. It is found

that the LPS of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ belongs to the $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ -type structure (sp. gr. $Fmmm$), and the interrelations composition – constitution of LPS are determined. It is shown that the increase of the strontium content in LPS $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ increases a degree of deformation of interblock polyhedra AO_9 and decreases the length of the interblock distance $\text{A}(2)–\text{O}(2)$ in LPS $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$.

Keywords: layered perovskite-like structure, isomorphous substitution, X-ray powder diffraction.