

Ю. О. Тітов, Н. М. Білявина, В. Я. Марків,
 член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник,
 В. В. Полубінський

Синтез та кристалічна структура шаруватих перовськітів $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_8$ (B^{III} — Sc, In)

Встановлені границі морфотропного переходу шаруватой перовськітоподібной структури (ШПС) у ряду одношарових перовськітів $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_8$ (B^{III} — Sc, In). Синтезовано $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd), $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$ та методом рентгенівської дифракції на порошках визначено їх ШПС. Встановлена належність ШПС $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) та $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$ до структурного типу SrLaInO_4 (пр. гр. Pbcа). Значення факторів недостовірності R_B дорівнюють 0,055–0,063. Проаналізовано особливості ШПС $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) і $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$ та виявлені взаємозв'язки склад — будова ШПС.

Особливості будови шаруватой перовськітоподібной структури (ШПС) оксидних сполук загального складу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ (присутність двовимірних блоків структури типу перовськіту товщиною в n шарів октаедрів BO_6 , які розділені шаром поліедрів AO_9), обумовлюють наявність у них комплексу властивостей, що представляють інтерес для сучасної техніки [1–5].

Серед сполук цього сімейства найбільший інтерес становлять сполуки з різнотипними атомами в еквівалентних позиціях ШПС та істотною розмірною невідповідністю А- й В-підґраток їх ШПС, оскільки властивості оксидних функціональних матеріалів значною мірою зумовлені деформацією їх кристалічної структури. Проте число таких сполук загального складу $(\text{A}, \text{A}^{\text{I}})_{n+1}(\text{B}, \text{B}^{\text{I}})_n\text{O}_{3n+1}$ досить обмежене, що в поєднанні з недостатністю даних щодо особливостей їх будови значно утруднює встановлення кристалохімічних критеріїв їх існування.

Мета даної роботи — встановлення можливості синтезу і визначення кристалічної структури шаруватих перовськітів $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_8$ (B^{III} — Sc, In), а також пошук кореляцій між їх складом та особливостями будови їх ШПС.

Синтез полікристалічних зразків загального складу $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_8$ (Ln — La–Gd; B^{III} — Sc, In) проходив за керамічною технологією (двостадійна термообробка при 1570 К ($\tau = 3 + 3$ год) з проміжною перешихтовкою) з попередньо отриманих прекурсорів (Sr_2SnO_4 та $\text{SrLnB}^{\text{III}}\text{O}_4$ (B^{III} — Sc, In)). Станат стронцію Sr_2SnO_4 синтезовано термообробкою спільноосаджених гідроксикарбонатів (СОГК) [6], прекурсори $\text{SrLnB}^{\text{III}}\text{O}_4$ (B^{III} — Sc, In) — термообробкою спільнозакристалізованих нітратів [7, 8].

Рентгенівські дифракційні спектри полікристалічних зразків 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 [9].

Результати рентгенофазового аналізу продуктів термообробки зразків валового складу $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_8$ (Ln — La–Gd; B^{III} — Sc, In) показали утворення чотирьох нових шаруватих перовськітів: $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) та $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$.

Решта термооброблених зразків валового складу $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln — Sm, Eu, Gd) та $\text{Sr}_3\text{LnScSnO}_8$ (Ln — Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) виявилися двофазними і складаються з фази типу A_2BO_4 (A — Sr, Ln; B — Sn, In(Sc)) з одношаровою ШПС на основі Sr_2SnO_4 та фази типу AB_2O_4 (A — Sr; B — In(Sc), Ln) зі структурою CaFe_2O_4 .

Дифрактограми $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) та $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$ виявилися подібними до дифрактограми одношарового SrLaInO_4 , а їх індексування показало належність кристалічної структури цих шаруватих перовськітів до ромбічної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) та $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$ (наявність відбиттів з такими типами індексів: hkl — будь-які, $0kl$ з $k = 2n$, $h0l$ з $l = 2n$, $hk0$ з $h = 2n$, $h00$, $0k0$, $00l$ з $h, k, l = 2n$) відповідає центросиметричній просторовій групі Pbca .

Первинну оцінку координат атомів для початкових моделей структури $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) та $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$ проведено за відомими структурними даними для SrLaInO_4 (пр. гр. Pbca) [10]. Результати уточнення координатних та теплових параметрів моделей структур цих перовськітів, а також дифракційні дані наведено в табл. 1, на рис. 1. Уточнений при розрахунку структури склад вказаних сполук у межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

Кристалічна структура $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) та $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$ побудована з двовимірних (нескінченних у напрямках осей Y й Z) перовськітоподібних блоків товщиною в один шар деформованих октаєдрів $(\text{B}^{\text{III}}, \text{Sn})\text{O}_6$ (B^{III} — In, Sc), які розділені міжблочним шаром з полієдрів $(\text{Sr}, \text{Ln})\text{O}_9$ та утримуються разом за допомогою зв'язків $-\text{O}(2)-(\text{Sr}, \text{Ln})-\text{O}(2)-$ (рис. 2). Сусідні блоки зсунуті один відносно одного вздовж діагоналі площини YZ на половину ребра перовськітового куба, а октаєдри $(\text{B}^{\text{III}}, \text{Sn})\text{O}_6$ (B^{III} — In, Sc) у перовськітоподібних блоках ШПС $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) та $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$ мають чотири спільні вершини з октаєдрами того самого одношарового блока.

В одношаровій ШПС $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) та $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$ катіони Sr та рідкісноземельних елементів (РЗЕ) статистично розподілені в позиції 8c на границі перовськітоподібного блока. Вісім атомів кисню полієдра $(\text{Sr}, \text{Ln})\text{O}_9$ (чотири $\text{O}(1)$ та чотири $\text{O}(2)$) належать до того самого блока, що й атоми $(\text{A}^{\text{II}}\text{Ln})$, а дев'ятий атом кисню ($\text{O}(2)$) є аксіальним аніоном октаєдра $(\text{B}^{\text{III}}, \text{Sn})\text{O}_6$ сусіднього перовськітоподібного блока. Довжина цього міжблочного зв'язку $(\text{Sr}, \text{Ln})-\text{O}(2)$ (0,233(2) нм у $\text{Sr}_3\text{LaInSnO}_8$ й $\text{Sr}_3\text{PrInSnO}_8$, 0,235(2) нм у $\text{Sr}_3\text{NdInSnO}_8$, 0,240(1) нм у $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$) найменша в полієдрі $(\text{Sr}, \text{Ln})\text{O}_9$ і наближається до мінімально відомих відстаней $\text{Sr}-\text{O}$.

Аналіз змін будови ШПС $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) показав, що зі зменшенням іонного радіуса атома РЗЕ ступінь деформації (Δ) як полієдрів $(\text{Sr}, \text{Ln})\text{O}_9$, так і октаєдрів $(\text{In}, \text{Sn})\text{O}_6$ досить істотно зростає (рис. 3). При цьому збільшується як деформованість октаєдрів $(\text{In}, \text{Sn})\text{O}_6$ в екваторіальній площині YZ (різниця у відстанях $(\text{B}^{\text{III}}, \text{Sn})-\text{O}(1)$ збільшується від 0,013 нм (Ln — La) до 0,021 нм (Ln — Nd)), так і зростає їх видовженість вздовж аксіальної осі X (відстань $(\text{B}^{\text{III}}, \text{Sn})-\text{O}(2)$) (табл. 2).

Такий характер структурних змін буде призводити до наростання напруженості ШПС в ряду індостанатів $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ при зменшенні розміру атома РЗЕ і є, очевидно, однією з головних причин руйнації ШПС у цьому ряду при Ln — Sm.

Для скандостанату $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$ значення $\Delta(\text{Sr}, \text{Ln})\text{O}_9$ ($162 \cdot 10^{-4}$), $\Delta(\text{ScSn})\text{O}_6$ ($27 \cdot 10^{-4}$), різниця екваторіальних відстаней $(\text{Sc}, \text{Sn})-\text{O}(1)$ в октаєдрі $(\text{ScSn})\text{O}_6$ (0,022 нм) та ви-

Таблиця 1. Кристалографічні дані $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) та $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$

Позиція	Атом	$\text{Sr}_3\text{LaInSnO}_8$			$\text{Sr}_3\text{PrInSnO}_8$			$\text{Sr}_3\text{NdInSnO}_8$			$\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$		
		X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
8c	Sr	0,1465(3)	-0,0165(2)	1,0197(4)	0,1470(5)	-0,0097(4)	1,0003(2)	0,1475(4)	-0,0127(4)	0,9990(5)	0,1456(4)	-0,0002(2)	1,0013(3)
8c	La	0,1465(3)	-0,0165(2)	1,0197(4)	0,1470(5)	-0,0097(4)	1,0003(2)	0,1475(4)	-0,0127(3)	0,9990(5)	0,1456(4)	-0,0002(2)	1,0013(3)
4b	B ^{III}	0,5	0	0	0,5	0	0	0,5	0	0	0,5	0	0
4b	Sn	0,5	0	0	0,5	0	0	0,5	0	0	0,5	0	0
8c	O(1)	0,008(2)	0,296(3)	0,280(3)	0,031(2)	0,280(2)	0,258(3)	0,030(2)	0,270(2)	0,245(2)	0,029(1)	0,280(2)	0,252(2)
8c	O(2)	0,331(4)	0,034(3)	0,005(2)	0,331(2)	0,050(1)	0,020(1)	0,330(2)	0,067(1)	0,043(1)	0,331(2)	0,069(1)	0,074(1)
Просторова група		Pbca (no 61)			Pbca (no 61)			Pbca (no 61)			Pbca (no 61)		
Періоди кристалічної гратки, нм		$a = 1,2522(8)$ $b = 0,5813(5)$ $c = 0,5783(5)$			$a = 1,2513(6)$ $b = 0,5815(2)$ $c = 0,5788(7)$			$a = 1,2524(8)$ $b = 0,5806(3)$ $c = 0,5791(3)$			$a = 1,2559(6)$ $b = 0,5735(3)$ $c = 0,5750(3)$		
Фактор недостовірності		$R_B = 0,062$			$R_B = 0,062$			$R_B = 0,055$			$R_B = 0,063$		
Незалежні відбиття		130			164			179			143		
Загальний ізотропний В-фактор, нм ²		$2,96(6) \cdot 10^{-2}$			$1,54(3) \cdot 10^{-2}$			$1,12(4) \cdot 10^{-2}$			$2,91(3) \cdot 10^{-2}$		
		для атомів металів $1,8(3) \cdot 10^{-2}$			для атомів металів $2,3(3) \cdot 10^{-2}$			для атомів металів $-0,9(3) \cdot 10^{-2}$			для атомів металів $0,8(3) \cdot 10^{-2}$		
		для атомів оксигену			для атомів оксигену			для атомів оксигену 1,42(1)			для атомів оксигену		
Параметр текстури		—			—			Вісь текстури 100			—		

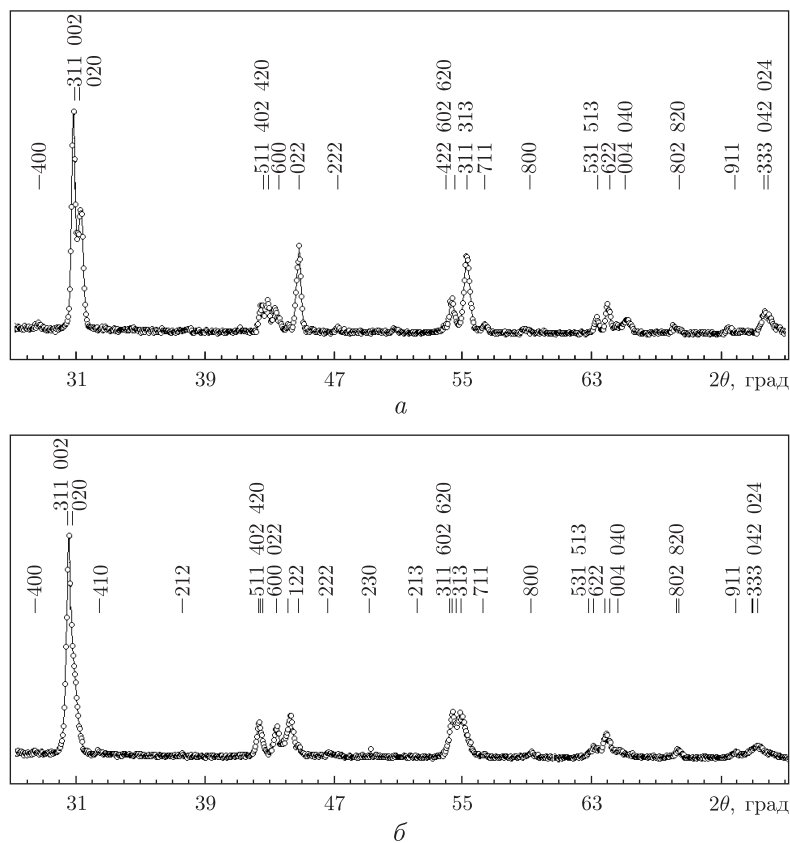


Рис. 1. Фрагменти дифрактограм $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$ (а) та $\text{Sr}_3\text{LaInSnO}_8$ (б) (експеримент — кружки, розрахунок — суцільна лінія) ($\text{Cu K}\alpha_1$ випромінювання)

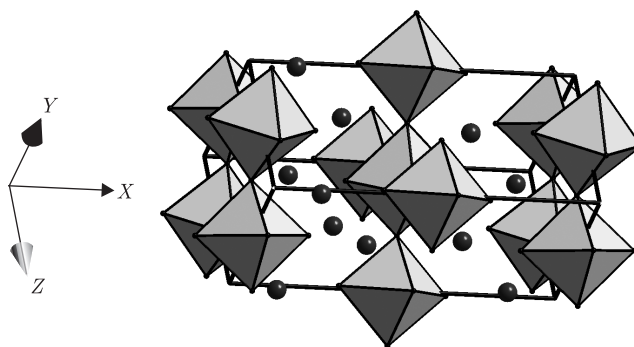


Рис. 2. Кристалічна структура $\text{Sr}_3\text{LaInSnO}_8$ у вигляді октаедрів $(\text{In, Sn})\text{O}_6$ та атомів Sr й La (чорні кружки)

довженість октаедрів $(\text{ScSn})\text{O}_6$ уздовж аксіальної осі X перевищують відповідні значення для $\text{Sr}_3\text{NdInSnO}_8$. Можна очікувати (за аналогією з $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$), що в скандостанатах $\text{Sr}_3\text{LnScSnO}_8$ з меншими за лантан атомами РЗЕ ступені деформації поліедрів $(\text{Sr, Ln})\text{O}_9$ та $(\text{ScSn})\text{O}_6$ мають бути ще більшими, що унеможливить існування ШПС і є, очевидно, причиною дуже обмеженої (лише Ln — La) області ШПС у ряду скандостанатів $\text{Sr}_3\text{LnScSnO}_8$.

Таким чином, на підставі проведеного дослідження нами встановлено границі областей ШПС у рядах сполук типу $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_8$ (B^{III} — Sc, In), синтезовано індостанати

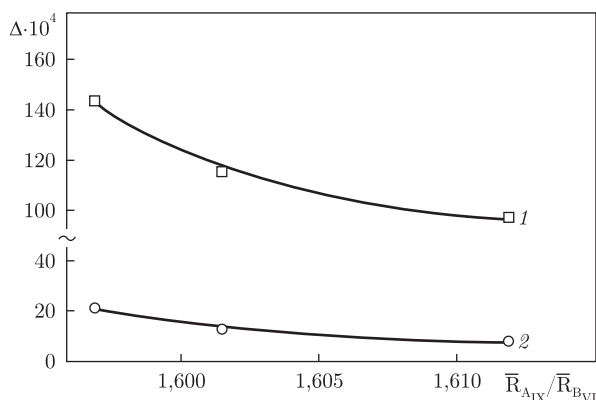


Рис. 3. Залежності ступеня деформації (Δ) поліедрів $(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$ (крива 1) й $(\text{In,Sn})\text{O}_6$ (крива 2) у кристалічній структурі $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ від співвідношення величин середніх іонних радіусів атомів А- й В-позицій ШПС $\bar{R}_{\text{AIX}}/\bar{R}_{\text{BVI}}$. Розрахунок ступеня деформації поліедрів MeO_n у кристалічній структурі $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_8$ проведено за формулою: $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$, де R_i — відстані $\text{Me} - \text{O}$, \bar{R} — середня відстань $\text{Me} - \text{O}$, n — координаційне число [11]

Таблиця 2. Величини довжин відстаней $(\text{B}^{\text{III}}, \text{Sn}) - \text{O}$ в октаедрах $(\text{B}^{\text{III}}, \text{Sn})\text{O}_6$ ШПС $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_8$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{In, Sc}$)

Склад	Відстані $(\text{B}^{\text{III}}, \text{Sn}) - \text{O}(2)$, нм (уздовж осі X)	Відстані $(\text{B}^{\text{III}}, \text{Sn}) - \text{O}(1)$, нм (у площині YZ)		Різниця довжин відстаней $(\text{B}^{\text{III}}, \text{Sn}) - \text{O}(1)$, нм
$\text{Sr}_3\text{LaInSnO}_8$	0,213	0,201	0,214	0,013
$\text{Sr}_3\text{PrInSnO}_8$	0,214	0,200	0,218	0,018
$\text{Sr}_3\text{NdInSnO}_8$	0,218	0,198	0,219	0,021
$\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$	0,220	0,196	0,218	0,022

$\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd}$) і скандостанат $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$ та визначено їх ШПС. Отримані результати дали змогу встановити закономірності впливу розміру атомів РЗЕ на будову ШПС сполук типу $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_8$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Sc, In}$) і з'ясувати фактори, що зумовлюють руйнування їх ШПС.

1. Александров К. С., Безносиков Б. В. Перовскиты. Настоящее и будущее. — Новосибирск: Наука 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. Kim I.-S., Nakamura T., Itoh M. Humidity sensing effects of the layered oxides $\text{SrO}(\text{LaScO}_3)_n$ ($n = 1, 2, \infty$) // J. Ceram. Soc. Jap. Int. — 1993. — **101**, No 7. — P. 779–782.
4. Kim I.-S., Kawaji H., Itoh M., Nakamura T. Structural and dielectric studies on the new series of layered compounds, strontium lanthanum scandium oxides // Mater. Res. Bull. — 1992. — **27**, No 10. — P. 1193–1203.
5. Zhaofei L., Guobao L., Junliang S. et al. Structural and magnetic properties of Ruddlesden–Popper compounds in a double-perovskite family $\text{Sr}_n(\text{Fe, Ta})_n\text{O}_{3n}(\text{SrO})$ // Solid State Sci. — 2006. — **8**, No 9. — P. 1035–1040.
6. Тітов Ю. О., Слободяник М. С., Краєвська Я. А. Особливості утворення і ізоморфізм сполук Рудлесдена–Попера типу $\text{Sr}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{B} - \text{Sn, Ti}$, $n = 1, 2$) // Укр. хим. журн. — 2008. — **74**, № 7. — С. 17–22.
7. Тітов Ю. О., Слободяник М. С., Краєвська Я. А. Особливості механізмів утворення шаруватих індатів $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_n\text{In}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{A}^{\text{II}} - \text{Sr, Ba}$) із систем спільнозакристалізованих нітратів // Там само. — 2011. — **77**, № 6. — С. 73–76.

8. Титов Ю. О., Слободяник М. С., Кравецька Я. А., Чумак В. В. Особливості утворення шаруватих скандатів $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$ із систем сумісносаджених гідроксіоксалатів та закристалізованих нітратів // Там само. — 2008. — **74**, № 9. — С. 34–39.
9. Марків В. Я., Белявіна Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. Другої міжнар. конф. “КФМ-97”, 14–16 жовт. 1997. — Львів: Вид-во наук. тов-ва ім. Т. Г. Шевченка, 1997. — С. 260–261.
10. Титов Ю. О., Белявіна Н. М., Марків В. Я. та ін. Синтез і кристалічна структура BaLaInO_4 та SrLnInO_4 (Ln – La, Pr) // Доп. НАН України. — 2009. — № 10. — С. 160–166.
11. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halogenides // Acta Crystallogr. — 1976. — **A32**, No 5. — P. 751–767.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 15.10.2013

Ю. А. Титов, Н. Н. Белявіна, В. Я. Марків,
член-корреспондент НАН України **Н. С. Слободяник, В. В. Полубинский**

Синтез и кристаллическая структура слоистых перовскитов $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_8$ (B^{III} — Sc, In)

Определены границы морфотропного перехода слоистой перовскитоподобной структуры (СПС) в ряде однослойных перовскитов $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_8$ (B^{III} — Sc, In). Синтезированы $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd), $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$ и методом рентгеновской дифракции на порошках определена их СПС. Установлена принадлежность СПС $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) и $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$ к структурному типу SrLaInO_4 (пр. гр. Pbcа). Значения факторов недостоверности R_B составляют 0,055–0,063. Проанализированы особенности СПС $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) и $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$ и установлены взаимосвязи состав — строение СПС.

Y. A. Titov, N. M. Belyavina, V. Ya. Markiv,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanik, V. V. Polybinskii**

Synthesis and crystal structure of layer perovskites $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_8$ (B^{III} — Sc, In)

The boundaries of the morphotropic transition in the $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_8$ (B^{III} — Sc, In) monoslab perovskites with layer perovskite-like structures (LPS) have been defined. The $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) and $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$ compounds have been synthesized, and their LPS is determined by X-ray powder diffraction. It is found that the LPS of $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) and $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$ belong to the SrLaInO_4 -type structure (sp. gr. Pbcа). The final R_B values are equal to 0.055–0.063. The peculiarities of LPS for $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) and $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$ have been analyzed, and the correlations between their composition and constitution of LPS are found.