

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

Синтез та кристалічна структура двошарових індотитанатів $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$

Визначено протяжність області сполук з шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) в ряду двошарових перовськітів $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$. Синтезовано нові індотитанати $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ (Ln – La, Pr, Nd, Sm) при термообробці еквімолярних сумішей $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 + \text{LnInO}_3$ та визначено їх кристалічну ШПС методом рентгенівської дифракції на порошках. Встановлено належність ШПС $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ (Ln – La, Pr, Nd, Sm) до структурного типу $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $R4_2/mnt$). Значення факторів недостовірності R_B становлять 0,060–0,069. Проаналізовано особливості ШПС $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ та встановлені взаємозв'язки склад – будова ШПС.

Представники сімейства сполук загального складу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ володіють надзвичайно широким спектром фізико-хімічних властивостей, який включає, зокрема, надпровідність, значний магнітоопір, сегнетоелектричні властивості, каталітичну активність [1]. Наявність цих властивостей у сполук типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ значною мірою зумовлена особливостями будови їх шаруватої перовськітоподібною структури (ШПС), в якій перовськітоподібні блоки з n шарів, сполучених вершинами октаедрів BO_6 , перемежуються шарами поліедрів AO_9 [1, 2].

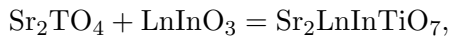
Одним із шляхів регулювання властивостей сполук типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ є зміна характеру та ступеня деформації основних структурних елементів ШПС – октаедрів BO_6 і поліедрів AO_9 й AO_{12} . Цього можна досягти шляхом введення в еквівалентні позиції ШПС різнотипних (як за розміром, так і за електронною будовою) атомів. Можливості такого підходу досить детально досліджені для атомів А-позиції ШПС в сполуках типу $(\text{A}, \text{A}^1)_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ [1, 2]. Відомості щодо існування і особливостей будови ШПС сполук типу $\text{A}_{n+1}(\text{B}, \text{B}^1)_n\text{O}_{3n+1}$ вкрай обмежені.

У даному повідомленні досліджено можливості утворення та будови сполук $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ із двошаровою ШПС, у В-позиції яких розташовані різнорозмірні ($\Delta R_{VI} = 0,0195$ нм) атоми p - й d -елементів (In й Ti).

Полікристалічні зразки загального складу $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ синтезували за керамічною технологією (двостадійна термообробка при 1570 К ($\tau = 3 + 3$ год) з проміжною перешихтовкою) з еквімолярної суміші Sr_2TiO_4 та LnInO_3 . Титанат стронцію Sr_2TiO_4 із одношаровою ШПС отримували при термообробці спільноосаджених гідроксикарбонатів [3], перовськіти LnInO_3 – спільноосаджених гідроксидів.

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 проведено з використанням апаратно-програмного комплексу [4].

З кристалохімічної точки зору утворення нових сполук $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ із двошаровою ШПС можна представити як “дорощування” другого шару октаедрів InO_6 в одношаровому перовськітоподібному блоці титанату Sr_2TiO_4 перовськітом LnInO_3 за такою схемою:



що й зумовило вибір Sr_2TiO_4 та LnInO_3 вихідними компонентами для синтезу очікуваних $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ із двошаровою ШПС.

Результати рентгенографічного дослідження термооброблених зразків валового складу $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La}-\text{Gd}$) показали утворення чотирьох нових індоитанатів $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ з $\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$. Їх дифрактограми є аналогічними дифрактограмам двошарового $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$.

Зразки валового складу $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ ($\text{Ln} - \text{Eu}, \text{Gd}$) виявились двофазними і складаються з фази зі структурою кубічного перовськіту на основі SrTiO_3 та фази зі структурою типу CaFe_2O_4 . Її періоди кристалічної ґратки становлять приблизно півсуми відповідних періодів сполук SrIn_2O_4 та SrLn_2O_4 ($\text{Ln} - \text{Eu}, \text{Gd}$) зі структурами типу CaFe_2O_4 , що дає підставу розглядати цю фазу як твердий розчин зазначених сполук загального складу $\text{SrIn}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ з $x \approx 1$.

Особливості будови структури CaFe_2O_4 (наявність подвійних рутилоподібних ланцюжків октаедрів BO_6 , які утворюють тривимірний каркас, в каналах якого розміщені великі іони типу А [5]), а також існування сполук SrLn_2O_4 ($\text{Ln} - \text{Pr}-\text{Lu}$) та SrIn_2O_4 [6] зі структурами типу CaFe_2O_4 дають підстави для припущення, що однією із основних причин руйнування ШПС в ряду $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ (починаючи з $\text{Ln} - \text{Eu}$) є, очевидно, наближення розміру іона рідкісноземельних елементів (РЗЕ) до розмірів іона In^{3+} ($\Delta R < 14\%$ при $\text{Ln}-\text{Eu}$). В результаті цього стає можливим їх ізоморфна сумісність в оксигенооктаедричних В-позиціях структури типу CaFe_2O_4 . Це заважає утворенню сполук $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ з двошаровою ШПС і призводить до формування твердих розчинів складу $\text{SrIn}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ ($\text{Ln} - \text{Eu}, \text{Gd}$) зі структурою типу CaFe_2O_4 .

Іони Ln^{3+} за розмірами, більшими за іони Eu^{3+} , не можуть знаходитись разом із значно меншими за розмірами іонами In^{3+} в оксигенооктаедричних В-позиціях структури типу CaFe_2O_4 ($\Delta R > 14\%$), тому при $\text{Ln} - \text{La}-\text{Sm}$ замість фаз $\text{SrIn}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ утворюються індивідуальні сполуки $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ з двошаровою ШПС, в якій великі катіони РЗЕ ($\text{Ln} - \text{La}-\text{Sm}$) розміщуються разом з великими катіонами стронцію виключно в позиціях з координаційними числами 9 і 12.

Індексування дифрактограм $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) показало належність їх кристалічної структури до тетрагональної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах вказує на такі можливі просторові групи: центросиметричну $P4_2/mnm$ або нецентросиметричні $P4n2$ й $P4_2nm$. Тест на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання ІАГ : Nd лазера показав, що відносна інтенсивність сигналу $I_{2\omega}$ для $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) не перевищує 0,01 $I_{2\omega}$ для нецентросиметричної сполуки $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ із ШПС. Така величина $I_{2\omega}$ однозначно вказує на належність кристалічної структури $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ до центросиметричної просторової групи $P4_2/mnm$.

Первинну оцінку координатних параметрів атомів для початкових моделей структур $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) проведено за відомими структурними даними для $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ з двошаровою ШПС [7] (пр. гр. $P4_2/mnm$). Результати уточнення початкових моделей структур $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ представлено в табл. 1 та на рис. 1, 2. Уточнені при роз-

Таблиця 1. Кристалографічні дані $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ (Ln — La, Pr, Nd, Sm)

Позиція	Атом	$\text{Sr}_2\text{LaInTiO}_7$			$\text{Sr}_2\text{PrInTiO}_7$			$\text{Sr}_2\text{NdInTiO}_7$			$\text{Sr}_2\text{SmInTiO}_7$		
		X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
4f	(Sr,Ln)(1)	0,2556(2)	0,2556(2)	0	0,257(2)	0,257(2)	0	0,2675(4)	0,2675(4)	0	0,2622(3)	0,2622(3)	0
8j	(Sr,Ln)(2)	0,2655(5)	0,2655(5)	0,1879(2)	0,258(5)	0,258(5)	0,1851(2)	0,265(2)	0,265(2)	0,1841(2)	0,2707(3)	0,2707(3)	0,1839(2)
8j	(In,Ti)	0,2423(4)	0,2423(4)	0,4001(2)	0,2442(3)	0,2442(3)	0,4013(5)	0,2425(3)	0,2425(3)	0,3995(3)	0,2351(2)	0,2351(2)	0,3994(3)
4g	O(1)	0,769(2)	0,231(2)	0	0,798(3)	0,202(3)	0	0,816(2)	0,184(2)	0	0,816(2)	0,184(2)	0
8j	O(2)	0,177(2)	0,177(2)	0,298(3)	0,167(2)	0,167(2)	0,297(3)	0,166(1)	0,166(1)	0,296(2)	0,155(2)	0,155(2)	0,296(2)
8h	O(3)	0	0,5	0,107(1)	0	0,5	0,105(2)	0	0,5	0,104(1)	0	0,5	0,106(1)
4e	O(4)	0	0	0,107(1)	0	0	0,103(2)	0	0	0,100(1)	0	0	0,096(1)
4e	O(5)	0	0	0,389(2)	0	0	0,397(3)	0	0	0,397(2)	0	0	0,400(2)
Просторова група	P4 ₂ /mnm			P4 ₂ /mnm			P4 ₂ /mnm			P4 ₂ /mnm			
Періоди кристалічної гратки, нм	$a = 0,5669(4)$ $c = 2,0528(9)$			$a = 0,5691(1)$ $c = 2,0383(4)$			$a = 0,5697(1)$ $c = 2,034(4)$			$a = 0,5678(2)$ $c = 2,0248(6)$			
Фактор недостовірності, R_B	0,060			0,068			0,069			0,069			
Незалежні відбиття	136			209			200			169			
Загальний ізотропний V -фактор $\cdot 10^{-2}$, нм ²	1,66(4) для атомів металів			3,31(2)			2,49(3)			3,01(4)			
Параметр текстури	—			—			—			0,798(8) Вісь текстури 001			

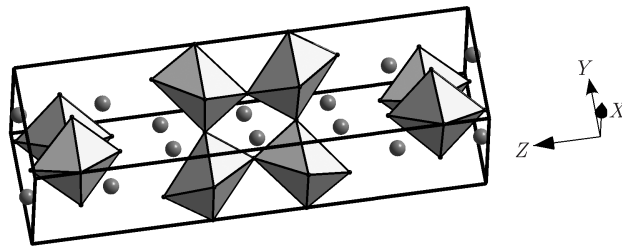


Рис. 1. Кристалічна структура $\text{Sr}_2\text{NdInTiO}_7$ у вигляді октаедрів $(\text{In,Ti})\text{O}_6$ та атомів Sr й Nd (кружки)

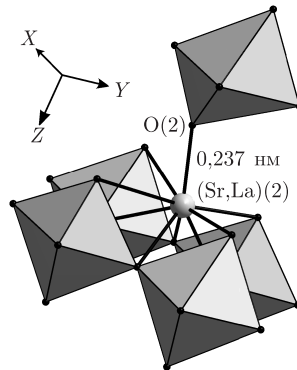


Рис. 2. Будова міжблочної границі в шаруватій перовськітоподібній структурі $\text{Sr}_2\text{LaInTiO}_7$

рахунках структури склади цих сполук у межах похибки визначення відповідають експериментально заданим.

Основними структурними одиницями індоитанатів $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd, Sm}$) є безпосередньо не зв'язані між собою двовимірні (нескінченні в напрямках осей X і Y) перовськітоподібні блоки, кожен з яких складається з двох шарів деформованих (довжини відстаней $(\text{In, Ti})-\text{O}$ знаходяться в межах від 0,189(3) до 0,221(2) нм) октаедрів $(\text{In, Ti})\text{O}_6$ (див. рис. 1). У напрямі діагоналі площини XY суміжні блоки зміщені один відносно іншого на половину ребра перовськітового кубу, розділені шаром поліедрів $(\text{Sr, Ln})(2)\text{O}_9$ та з'єднуються один з одним за допомогою зв'язків $-\text{O}-(\text{Sr, Ln})(2)-\text{O}-$.

У перовськітоподібних блоках октаедри $(\text{In, Ti})\text{O}_6$ зв'язані між собою лише вершинами, причому кожний октаедр $(\text{In, Ti})\text{O}_6$ має п'ять спільних вершин з сусідніми октаедрами свого блока, а безпосередній зв'язок між октаедрами $(\text{In, Ti})\text{O}_6$ сусідніх перовськітоподібних блоків у ШПС $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ відсутній.

У ШПС $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ розподіл атомів Sr й La по позиціях 4f й 8j має статистичний характер. Координаційне число внутрішньоблочних атомів $(\text{Sr,Ln})(1)$ дорівнює 12, а їх координаційний поліедр являє собою деформований кубооктаедр. У поліедри $(\text{Sr,Ln})(2)\text{O}_9$ вісім (чотири $\text{O}(2)$, два $\text{O}(3)$, один $\text{O}(4)$ та один $\text{O}(5)$) атомів кисню належать до того самого блока, що й атоми $(\text{Sr,Ln})(2)$, а дев'ятий атом кисню ($\text{O}(2)$) належить до сусіднього блока (див. рис. 2). Із дев'яти атомів кисню поліедра $(\text{Sr,Ln})(2)\text{O}_9$ два атоми $\text{O}(2)$ розташовані на значно більших відстанях (0,337(3)–0,355(3) нм) від атомів $(\text{Sr,Ln})(2)$, ніж решта, тому координаційне число атомів $(\text{Sr,Ln})(2)$ можна розглядати як 7 + 2. Ступінь деформації зовнішньоблочних поліедрів $(\text{Sr,Ln})(2)\text{O}_9$, які “зшивають” сусідні перовськітоподібні блоки, значно більша, ніж у внутрішньоблочних кубооктаедрів $(\text{Sr,Ln})(1)\text{O}_{12}$ (рис. 3; табл. 2).

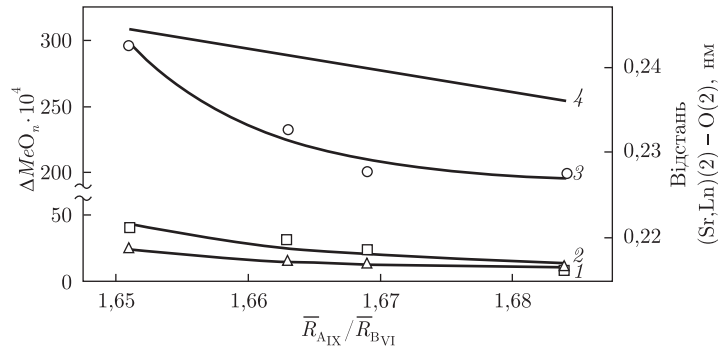


Рис. 3. Залежності ступенів деформації (Δ) поліедрів $(\text{In,Ti})\text{O}_6$ (крива 1), $(\text{Sr,Ln})\text{O}_{12}$ (крива 2), $(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$ (крива 3) та довжини міжблочної відстані $(\text{Sr,Ln})(2)\text{--O}(2)$ (крива 4) у ШПС $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ від співвідношення величин середніх кристалічних іонних радіусів атомів у А- й В-позиціях ШПС ($\bar{R}_{\text{AIX}}/\bar{R}_{\text{BVI}}$). Розрахунок ступеня деформації поліедрів MeO_n у кристалічній структурі $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ проведено за формулою: $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$, де R_i — відстані Me--O ; \bar{R} — середня відстань Me--O ; n — координаційне число [8]

Аналіз величин міжатомних відстаней у ШПС $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$) показав, що зменшення розміру атомів РЗЕ призводить до збільшення як міжблочної відстані $(\text{Sr,Ln})(2)\text{--O}(2)$ (від 0,237(2) нм для $\text{Sr}_2\text{LaInTiO}_7$ до 0,245(2) нм для $\text{Sr}_2\text{SmInTiO}_7$), так і двох найбільш довгих відстаней $(\text{Sr,Ln})(2)\text{--O}(2)$ поліедра $(\text{Sr,Ln})(2)\text{O}_9$ (від 0,337(3) нм для $\text{Sr}_2\text{LaInTiO}_7$ до 0,355(3) нм для $\text{Sr}_2\text{SmInTiO}_7$).

Зіставленням ступенів деформації поліедрів MeO_n у ШПС $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ та відомих двошарових титанатів й індатів типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ (див. табл. 2) показано, що деформованість ШПС $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ близька до такої для двошарових $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La--Nd}$) і на кілька порядків перевищує таку для $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ із однотипними атомами в А- й В-позиціях ШПС. Окремо слід відзначити обернено пропорційний характер залежності ступеня деформації поліедрів MeO_n у ШПС $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ від розміру атомів РЗЕ (див. рис. 3). При цьому величина $\Delta(\text{Sr,Sm})\text{O}_9$ у ШПС $\text{Sr}_2\text{SmInTiO}_7$ ($296 \cdot 10^{-4}$) перевищує значення ΔNdO_9 у ШПС останнього члена ряду двошарових індатів $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($296 \cdot 10^{-4}$) (див. табл. 2) і є однією із найбільших серед сполук типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ із ШПС.

Таким чином, виявлені особливості будови ШПС індоцитанатів $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$) дають підстави для висновку, що однією із основних причин обмеженості ряду двошарових індоцитанатів $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ є дестабілізація ШПС внаслідок наростання деформованості міжблочних поліедрів $(\text{Sr,Ln})(2)\text{O}_9$ та зменшення міцності зв'язування

Таблиця 2. Ступінь деформації (Δ) поліедрів MeO_n у двошаровій структурі деяких сполук типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$

Сполука	Пр. гр.	Поліедр		
		$\Delta \cdot 10^4$	$\Delta \cdot 10^4$	$\Delta \cdot 10^4$
$\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La--Sm}$)	$\text{P}4_2/\text{mnm}$	$(\text{Sr,Ln})\text{O}_{12}$	$(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$	$(\text{In,Ti})\text{O}_6$
		8–41	199–296	10–24
$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ [9]	$\text{I}4/\text{mmm}$	SrO_{12}	SrO_9	TiO_6
		0,2	7,0	0,6
$\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La--Nd}$) [7]	$\text{P}4_2/\text{mnm}$	BaO_{12}	LnO_9	InO_6
		72–32	234–279	24–18

Примітка. Для порівняння використано дані для $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$, оскільки двошарові $\text{SrLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ не існують.

сусідніх перовськітоподібних блоків у результаті збільшення довжини міжблочного зв'язку (Sr,Ln)(2)–O.

1. Schaak R. E., Mallouk T. E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions // Chem. Mater. – 2002. – 14, No 4. – P. 1455–1471.
2. Александров К. С., Безносиков Б. В. Перовскиты. Настоящее и будущее. – Новосибирск: Наука СО РАН, 2004. – 231 с.
3. Титов Ю. О., Слободяник М. С., Краєвська Я. А. Особливості утворення і ізоморфізм сполук Рудлессдена–Попера типу $Sr_{n+1}V_nO_{3n+1}$ (V = Sn, Ti, $n = 1, 2$) // Укр. хим. журн. – 2008. – 74, № 7. – С. 17–22.
4. 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 р. – Львів: Вид-во наук. тов-ва ім. Т. Г. Шевченка, 1997. – С. 260–261.
5. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3 т. – Москва: Мир, 1987. – [Т. 2]. – С. 321–323.
6. Powder Diffraction File 2003. – PDF – 2, Database Sets 1–89.
7. Caldes M., Michel C., Rouillon T. et al. Novel indates $Ln_2BaIn_2O_7$, $n = 2$ members of Ruddlesden–Popper family (Ln = La, Nd) // J. Mater. Chem. – 2002. – 12, No 3. – P. 473–476.
8. 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.
9. Ruddlesden S. N., Popper P. The compound $Sr_3Ti_2O_7$ and its structure // Acta Crystallogr. – 1958. – 11, No 1. – P. 54–55.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 14.11.2013

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

Синтез и кристаллическая структура двухслойных индотитанатов $Sr_2LnInTiO_7$

Определена протяженность области соединений со слоистой перовскитоподобной структурой (СПС) в ряду двухслойных перовскитов $Sr_2LnInTiO_7$. Синтезированы новые индотитанаты $Sr_2LnInTiO_7$ (Ln – La, Pr, Nd, Sm) при термообработке эквимольных смесей $Sr_2TO_4 + LnInO_3$ и определена их кристаллическая СПС методом рентгеновской дифракции на порошках. Установлена принадлежность СПС $Sr_2LnInTiO_7$ (Ln – La, Pr, Nd, Sm) к структурному типу $BaLa_2In_2O_7$ (пр. гр. $P4_2/mnm$). Значения факторов достоверности R_B составляют 0,060–0,069. Проанализированы особенности СПС $Sr_2LnInTiO_7$ 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. Polubinskii**

Synthesis and crystal structure of two-layer indotitanates $Sr_2LnInTiO_7$

The extent of a region of compounds with layered perovskite-like structures (LPS) in the row of two-layer perovskites $Sr_2LnInTiO_7$ is determined. The new indotitanates $Sr_2LnInTiO_7$ (Ln – La, Pr, Nd, Sm) have been synthesized by heat treatment of equimolar mixtures $Sr_2TO_4 + LnInO_3$, and their crystal LPS determined by X-ray powder diffraction. It is found that the LPS of $Sr_2LnInTiO_7$ (Ln – La, Pr, Nd, Sm) belongs to the $BaLa_2In_2O_7$ – type structure (sp. gr. $P4_2/mnm$). The final R_B values are equal to 0.060–0.069. The peculiarities of the two-layer LPS of $Sr_2LnInTiO_7$ are analyzed, and the composition – constitution correlations of the LPS have been identified.