

Ю. О. Тітов, Н. М. Білявина, В. Я. Марків,
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник, Я. А. Краєвська
**Синтез і кристалічна структура BaLaInO_4 та SrLnInO_4
(Ln – La, Pr)**

Термообробкою спільнозакристалізованих нітратів синтезовано індати SrLnInO_4 (Ln – La, Pr) і BaLaInO_4 та методом рентгенівської дифракції на порошку визначено їх кристалічну шарувату перовськітоподібну структуру (ШПС). Уточнено границі морфотропного переходу ШПС у рядах одношарових індатів $\text{A}^{\text{II}}\text{LnInO}_4$ (A^{II} – Ca, Sr, Ba) та визначено умови їх існування.

Підвищений інтерес до одношарових перовськітоподібних сполук сімейства Руддлсдена – Поппера загального складу A_2BO_4 (AA^*BO_4) обумовлений наявністю у них комплексу фотокаталітичних, надпровідних та іоннообмінних властивостей [1, 2].

Одними із перспективних представників цього сімейства є одношарові індати типу AA^*InO_4 , оскільки входження в ШПС великих катіонів In^{3+} спричиняє зниження симетрії кристалічної ґратки, що, безумовно, буде значно впливати на їх властивості.

Систематичних досліджень можливості синтезу нових одношарових індатів складу $\text{A}^{\text{II}}\text{LnInO}_4$ (A^{II} – Ca, Sr, Ba) та визначення границь морфотропного переходу ШПС у рядах очікуваних одношарових індатів $\text{A}^{\text{II}}\text{LnInO}_4$ досі не проводилося. На сьогодні синтезовано лише одношарові індат SrLaInO_4 та фази складу $\text{Sr}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-d}$ ($x = 0,1$ і $0,2$), а кристалічна структура одношарових індатів встановлена тільки для фази складу $\text{Sr}_{1,2}\text{La}_{0,8}\text{InO}_{3,9}$ [3].

Мета даної роботи – дослідження можливості синтезу та визначення кристалічної структури одношарових перовськітоподібних індатів сімейства Руддлсдена–Поппера загального складу $\text{A}^{\text{II}}\text{LnInO}_4$ (A^{II} – Ca, Sr, Ba).

Індати $\text{A}^{\text{II}}\text{LnInO}_4$ синтезували шляхом сумісної кристалізації (випаровування при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів нітратів лужноземельних металів, РЗЕ й In зі співвідношенням $\text{A}^{\text{II}} : \text{Ln} : \text{In} = 1 : 1 : 1$, з подальшою термообробкою отриманого продукту на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів азоту. Отриману таким способом шихту перетирали, пресували у вигляді дисків та піддавали прожаренню при 1570 К до досягнення незмінного фазового складу. Як вихідні у роботі використано водні розчини нітратів Ca, Sr, Ba, РЗЕ та In марок “хч”.

Кристалічну структуру сполук досліджували методом порошку. Дифракційні спектри записано в мідному фільтрованому випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-3 (дискретний режим, крок сканування $0,03^\circ$, експозиція в точці 5 с). Управління процесом зйомки, збирання інформації, первинну обробку дифракційних спектрів та структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу [4].

Рентгенофазовий аналіз термооброблених зразків спільнозакристалізованих нітратів Sr, Ln (Ln – La, Pr, Nd, Sm) та In показав, що аналогічною дифрактограмі відомого індату SrLaInO_4 із ШПС є лише дифрактограма зразка складу SrPrInO_4 .

Решта зразків очікуваних індатів SrLnInO_4 виявилися неоднотипними. Основною фазовою складовою зразків валового складу SrLnInO_4 (Ln – Nd, Sm) є фаза зі структурою типу CaFe_2O_4 , крім якої присутня також домішка неідентифікованої фази (фаз). Періоди

кристалічної ґратки основної фази зразків валового складу SrLnInO_4 (Ln — Nd, Sm) становлять приблизно півсуми відповідних періодів сполук SrIn_2O_4 та SrLn_2O_4 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 , близьким до 1.

Особливості структури CaFe_2O_4 (AB_2O_4) (наявність тривимірного каркасу, утвореного подвійними рутилоподібними ланцюжками з октаєдрів BO_6 , у каналах якого розміщені великі іони типу А [5]), а також наявність сполук SrLn_2O_4 (Ln — Pr — Lu) та SrIn_2O_4 [6] зі структурами типу CaFe_2O_4 дають підстави для твердження, що однією із основних причин руйнування ШПС у ряду SrLnInO_4 (AA^*BO_4) є, очевидно, поступове наближення розміру іона Ln^{3+} до розмірів іона In^{3+} (при Ln — Nd, $\Delta R = 16\%$), внаслідок чого стає можливим їх ізоморфна сумісність в кисневооктаєдричних В-позиціях структури типу CaFe_2O_4 . Це заважає утворенню ШПС і приводить до утворення (починаючи з Ln — Nd) твердих розчинів складу $\text{SrIn}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ ($\text{AB}_{2-x}\text{A}^*_x\text{O}_4$ з $x \approx 1$) зі структурою типу CaFe_2O_4 .

Більші за Nd^{3+} іони РЗЕ не можуть знаходитись разом із іонами In^{3+} у В-позиціях структури типу CaFe_2O_4 , тому при Ln — La, Pr замість фаз $\text{SrIn}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ ($\text{AB}_{2-x}\text{A}^*_x\text{O}_4$) утворюються індивідуальні сполуки SrLnInO_4 (AA^*BO_4) із ШПС, в якій катіони La^{3+} й Pr^{3+} розміщуються разом із великими катіонами Sr^{2+} виключно у позиціях типу А.

Рентгенофазовий аналіз термооброблених зразків спільнозакристалізованих нітратів Ca, Ba, Ln і In вказує на наявність лише одного одношарового індату складу BaLaInO_4 . На відміну від неоднофазових Sr-вмісних зразків валового складу SrLnInO_4 (Ln — Nd, Sm), домінуючою складовою (вміст > 90%) у неоднофазових зразках валового складу CaLaInO_4 й BaLnInO_4 (Ln — Pr, Nd) є фаза зі структурою типу ромбічного перовськіту. Періоди її ґратки близькі до таких для LnInO_3 , а її склад можна приблизно зобразити формулою $(\text{A}^{\text{II}}_{\sim 2/3}\text{Ln}_{\sim 1/3})(\text{In}_{\sim 2/3}\text{Ln}_{\sim 1/3})\text{O}_{\sim 2,66}$ ($\text{ABO}_{3-\delta}$ з А — Ca, Ba, Ln; В — In, Ln).

Наведені вище результати свідчать про те, що, крім співвідношення розмірів атомів РЗЕ й In, значний вплив на можливість утворення шаруватих індатів $\text{A}^{\text{II}}\text{LnInO}_4$ мають також розміри атомів в А-позиції ШПС. Причиною відсутності Ca-, Ba-вмісних фаз складу $\text{A}^{\text{II}}\text{In}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ (з $x \approx 1$) зі структурою типу CaFe_2O_4 є, очевидно, відсутність сполук CaLn_2O_4 (Ln — La — Tb) [6] та належність BaIn_2O_4 до іншого (відмінного від CaFe_2O_4) типу структури [6].

Дані, щодо можливості синтезу сполук $\text{A}^{\text{II}}\text{LnInO}_4$ дали змогу вперше визначити необхідні геометричні критерії існування індатів $\text{A}^{\text{II}}\text{LnInO}_4$ (AA^*BO_4) із ШПС у вигляді таких співвідношень: $1,473 \leq \bar{R}_A/R_B \leq 1,577$ та $0,0094 \text{ нм} \leq (R_A - R_{A^*}) \leq 0,0254 \text{ нм}$, де \bar{R}_A — середній кристалічний іонний радіус атомів типів А та A^* із координаційним числом 9, R_A та R_{A^*} — кристалічні іонні радіуси атомів типів А та A^* із координаційним числом 9, R_B — кристалічний іонний радіус атомів індію з координаційним числом 6 (у роботі використано систему кристалічних іонних радіусів [7]).

Індексування дифрактограм показало належність кристалічних структур SrLaInO_4 , SrPrInO_4 та BaLaInO_4 до ромбічної сингонії. На дифрактограмах цих індатів спостерігаються відбиття з такими типами індексів: hkl — будь-які, $0kl$ з $k = 2n$, $h0l$ з $l = 2n$, $hk0$ з $h = 2n$, $h00$, $0k0$, $00l$ з $h, k, l = 2n$. Такі згасання притаманні центросиметричній просторовій групі Pbca (№ 61).

Початкову оцінку координат атомів для вихідних моделей структур SrLaInO_4 , SrPrInO_4 та BaLaInO_4 проведено за відомими структурними даними для фази $\text{Sr}_{1,2}\text{La}_{0,8}\text{InO}_{3,9}$ (пр. гр. Pbca) [3]. Результати уточнення координатних та теплових параметрів структур SrLnInO_4 (Ln — La, Pr) та BaLaInO_4 , а також дифракційні дані наведено у табл. 1–3 та на рис. 1, 2.

Таблиця 1. Структурні дані $A^{II}LnInO_4$ (A^{II} – Sr, Ba; Ln – La, Pr)

Позиція	Атом	Заповнення	SrLaInO ₄			SrPrInO ₄			BaLaInO ₄		
			X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
8c	A ^{II}	0,5	0,1454(2)	-0,0174(2)	0,9718(3)	0,1474(2)	-0,0154(2)	0,9615(3)	0,1436(2)	-0,0023(3)	0,0029(3)
8c	Ln	0,5	0,1454(2)	-0,0174(2)	0,9718(3)	0,1474(2)	-0,0154(2)	0,9615(3)	0,1436(2)	-0,0023(3)	0,0029(3)
4b	In	1	0,5	0	0	0,5	0	0	0,5	0	0
8c	O1	1	0,032(2)	0,235(3)	0,225(2)	0,034(2)	0,237(3)	0,251(2)	0,019(2)	0,200(3)	0,200(3)
8c	O2	1	0,327(3)	0,065(2)	0,048(2)	0,323(2)	0,060(2)	0,070(1)	0,331(3)	0,019(2)	0,009(2)
Просторова група			Pbca (№ 61)			Pbca (№ 61)			Pbca (№ 61)		
Періоди елементарної комірки, нм			$a = 1,2594(2)$ $b = 0,58747(7)$ $c = 0,58400(8)$			$a = 1,2474(4)$ $b = 0,5858(4)$ $c = 0,5893(2)$			$a = 1,2933(3)$ $b = 0,5911(1)$ $c = 0,5905(1)$		
Незалежні відбиття			116			132			131		
Загальний ізотропний В-фактор, нм ²			$1,11(5) \cdot 10^{-2}$			$1,61(4) \cdot 10^{-2}$			$0,40(6) \cdot 10^{-2}$		
Фактор недостовірності			$R_W = 0,056$			$R_W = 0,043$			$R_W = 0,054$		

Уточнений при розрахунку структури склад сполук у межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

Кристалічна структура SrLnInO_4 ($\text{Ln} - \text{La, Pr}$) та BaLaInO_4 побудована з двовимірних (нескінченних в напрямках осей Y і Z) перовськітоподібних блоків завтовшки в один шар октаедрів InO_6 , які розділені міжблочним шаром з поліедрів $(\text{A}^{\text{II}}\text{Ln})\text{O}_9$ і утримуються разом за допомогою зв'язків $-\text{O}-(\text{A}^{\text{II}}\text{Ln})-\text{O}-$ (рис. 2).

Сусідні перовськітоподібні блоки зсунуті один відносно одного на половину ребра перовськітового куба. Октаедри InO_6 видовжені вздовж аксіальної осі X та зв'язані між собою лише вершинами, при цьому кожний октаедр InO_6 має чотири спільні вершини з октаедрами того самого одношарового блока. На відміну від недеформованих ШПС сполук $\text{SrLnB}^{\text{III}}\text{O}_4$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Al, Ga, Fe}$, пр. гр. $I4/mmm$), в яких кут зв'язку $\text{O}-\text{B}-\text{O}$ дорівнює 180° , октаедри InO_6 у ШПС $\text{A}^{\text{II}}\text{LnInO}_4$ нахилені один до одного: $\angle\text{In}-\text{O}1-\text{In} < 180^\circ$ (див. табл. 3).

В одношаровій ШПС $\text{A}^{\text{II}}\text{LnInO}_4$ катіони A^{II} та РЗЕ статистично розподілені в позиції на границі перовськітоподібного блока. Вісім атомів кисню поліедра $(\text{A}^{\text{II}}\text{Ln})\text{O}_9$ (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 атомом октаедра InO_6 сусіднього перовськітоподіб-

Таблиця 2. Фрагмент результатів розрахунку дифракційного спектра BaLaInO_4 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання)

d , нм		I		hkl	d , нм		I		hkl
Розрахунок	Дослід	Розрахунок	Дослід		Розрахунок	Дослід	Розрахунок	Дослід	
0,3233	0,3223	31	31	400	0,1946		0	1	502
0,3000	0,3002	1000	980	311	0,1916		0	1	611
0,2956	0,2957	353	718	020	0,1885	0,1882	1	12	230
0,2953		353		002	0,1880		0		322
0,2878		1	1	102	0,1850	0,1848	2	6	131
0,2837		2	1	410	0,1849		0		521
0,2688		1	1	220	0,1848		2		113
0,2686		1	1	202	0,1848		0		512
0,2643		1	1	021	0,1796		0	1	231
0,2589		0	1	121	0,1794		0	1	213
0,2588		2	1	112	0,1755		25	20	422
0,2557		0	1	411	0,1742	0,1742	84	172	620
0,2447		2	1	221	0,1741		84		602
0,2445		1	1	212	0,1715	0,1714	203	425	331
0,2436		0	1	302	0,1714		201		313
0,2253		0	1	321	0,1690	0,1691	32	33	711
0,2252		1	1	312	0,1683		0		430
0,2199	0,2199	140	128	511	0,1670		0	1	612
0,2182	0,2182	46	81	420	0,1670		0	1	621
0,2180		46		402	0,1638		0	1	023
0,2156	0,2156	111	111	600	0,1626		0	1	132
0,2089	0,2090	318	332	022	0,1625		0	1	123
0,2062		0	1	122	0,1625		1	1	522
0,2046		0	1	412	0,1618	0,1616	0	21	431
0,2046		1	1	421	0,1617		0		413
0,2025		1	1	610	0,1617		27		800
0,1988	0,1987	11	17	222	0,1588		0	1	223

ного блока. Довжина цього міжблочного зв'язку (A^{II}Ln)–O2 (0,243(1) нм у BaLaInO₄, 0,238(2) нм у SrLaInO₄, 0,232(2) нм у SrPrInO₄) наближається до мінімально відомих відстаней A^{II}–O.

Порівняння величин ступеня деформації міжблочних поліедрів (SrLn)O₉ у ШПС SrLnInO₄ (див. табл. 3) з аналогічними значеннями для відповідних одношарових сполук складів SrLnB^{III}O₄ (B^{III} – Al, Ga, Fe, пр. гр. I4/mmm, Δ(SrLn)O₉ = (5–16) · 10⁻⁴) [6] та SrLnScO₄ (пр. гр. Abma, Δ(SrLn)O₉ = (99–105) · 10⁻⁴) [8] показує, що розміщення великих атомів індію у В-позиції одношарових ШПС сполук типу AA*BO₄ призводить до дуже значного зростання ступеня деформації поліедрів AO₉. Таке зростання Δ(SrLn)O₉ спричинене, очевидно, збільшенням нахилу октаедрів InO₆ у ШПС A^{II}LnInO₄, оскільки величини ΔBO₆ у ШПС як SrLnB^{III}O₄(B^{III} – Al, Ga, Fe, Sc), так і A^{II}LnInO₄ відносно невеликі ((1–25) · 10⁻⁴) та близькі. На користь цього припущення є той факт, що в ШПС скандатів SrLnScO₄ із ∠Sc–O1–Sc ≈ 170°, величини Δ(Sr, Ln)O₉ мають проміжне значення між такими для SrLnB^{III}O₄ (B^{III} – Al, Ga, Fe) та SrLnInO₄.

Досить значне зростання ступеня деформації міжблочних поліедрів (SrLn)O₉ зафіксовано також в ряду одношарових SrLnInO₄ при зменшенні розміру атома РЗЕ (див. табл. 3) і є, очевидно, однією із головних причин руйнації ШПС у цьому ряду індатів при Ln – Nd. Відносно низький ступінь деформації поліедрів (BaLa)O₉ у ШПС BaLaInO₄ зумовлений, очевидно, кращою, ніж у атомів стронцію, відповідністю розмірів атомів барію розмірам пустот між великими октаедрами InO₆.

Таким чином, у даному повідомленні встановлено необхідні геометричні критерії існування індатів A^{II}LnInO₄ із ШПС, термообробкою спільнозакристалізованих нітратів вперше синтезовані одношарові індати SrPrInO₄, BaLaInO₄ та вперше визначено кристалічну структуру одношарових індатів SrLnInO₄ (Ln – La, Pr), BaLaInO₄. Отримані результати дали змогу визначити закономірності впливу розміру атома типу В на будову ШПС сполук

Таблиця 3. Міжатомні відстані (нм), кути зв'язків (град) та ступінь деформації (Δ) поліедрів (A^{II}, Ln)O₉ й InO₆ у кристалічних структурах SrLnInO₄ (Ln – La, Pr) та BaLaInO₄

Відстані	SrLaInO ₄	SrPrInO ₄	BaLaInO ₄		Відстані	SrLaInO ₄	SrPrInO ₄	BaLaInO ₄
	<i>d</i> , нм	<i>d</i> , нм	відстані	<i>d</i> , нм		<i>d</i> , нм	<i>d</i> , нм	<i>d</i> , нм
Sr, Ln–O2	0,238(2)	0,232(2)	Ba, La–O1	0,232(2)	In–O1	0,208(1)	0,206(2)	0,214(1)
–O2	0,252(1)	0,235(2)	–O2	0,243(1)	–O1	0,208(1)	0,206(2)	0,214(2)
–O2	0,252(2)	0,260(2)	–O1	0,269(2)	–O1	0,216(2)	0,218(2)	0,214(2)
–O1	0,254(2)	0,249(1)	–O2	0,285(1)	–O1	0,216(2)	0,218(1)	0,214(1)
–O1	0,262(1)	0,266(1)	–O2	0,294(2)	–O2	0,223(2)	0,227(1)	0,219(1)
–O1	0,282(1)	0,289(2)	–O1	0,300(2)	–O2	0,223(2)	0,227(2)	0,219(2)
–O1	0,320(3)	0,318(2)	–O2	0,301(2)				
–O2	0,339(2)	0,345(2)	–O2	0,310(3)				
–O2	0,347(3)	0,361(2)	–O1	0,326(3)				
Середня відстань (Sr, Ln)–O	0,283	0,284	Середня відстань (Ba, La)–O	0,284	Середня відстань In–O	0,216	0,217	0,216
Δ(Sr, Ln)O ₉	192 · 10 ⁻⁴	249 · 10 ⁻⁴	Δ(Ba, La)O ₉	106 · 10 ⁻⁴	ΔInO ₆	8 · 10 ⁻⁴	16 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁴
∠In–O1–In	156(1)	157(1)	154(1)					

Примітка. Розрахунок ступеня деформації октаедрів MeO_n у кристалічній структурі проведено за формулою: Δ = 1/n ∑[(R_i – \bar{R})/ \bar{R}]² (R_i – відстані Me–O, \bar{R} – середня відстань Me–O, n – координаційне число) [7].

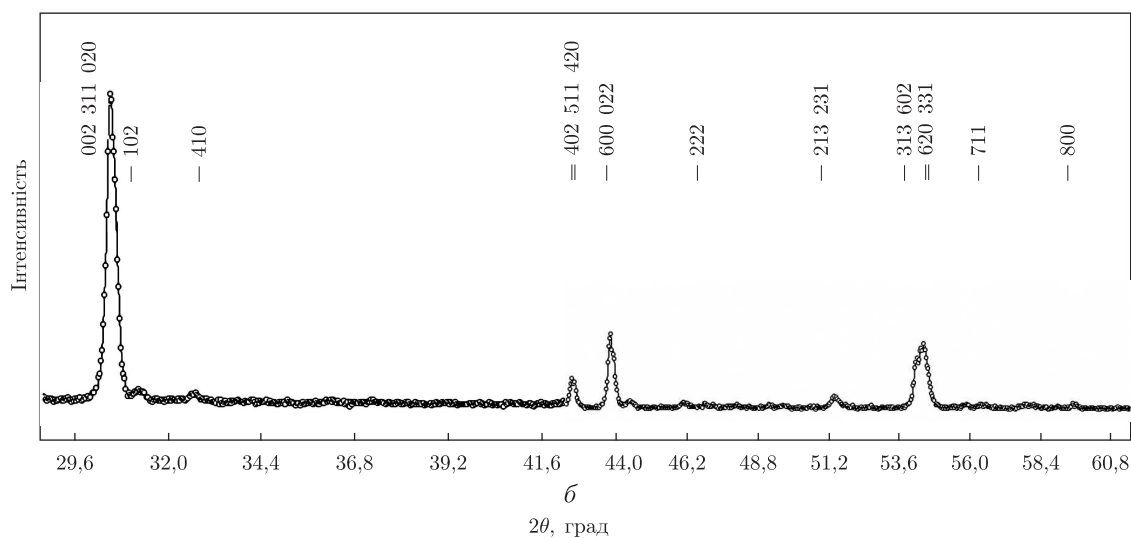
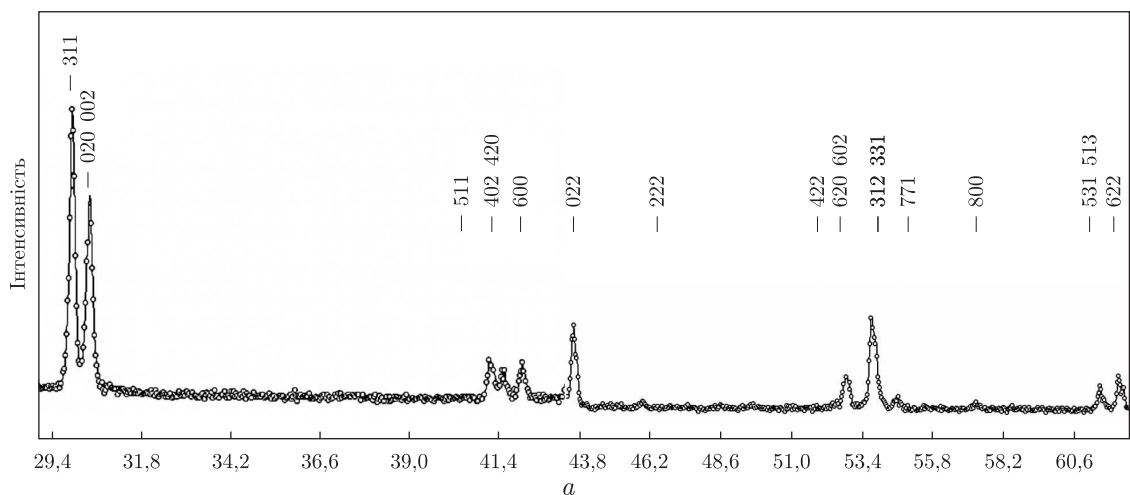


Рис. 1. Фрагменти дифрактограм BaLaInO_4 (а) та SrPrInO_4 (б) (експеримент — кружечки, розрахунок — суцільна лінія) ($\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання)

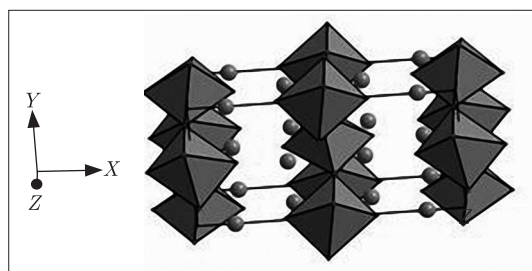


Рис. 2. Кристалічна структура BaLaInO_4 у вигляді октаєдрів InO_6 та атомів Ва й La (•)

типу AA^*BO_4 , а також полегшують ціленаправлений пошук і синтез нових одношарових сполук сімейства Руддлєсдена–Пошпера.

1. *Schaak R. E., Mallouk T. E.* Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions // *Chemistry of Materials*. – 2002. – 14, No 4. – P. 1455–1471.

2. Александров К. С., Безносиков Б. В. Перовскиты. Настоящее и будущее. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 231 с.
3. Kato S., Ogasawara M., Sugai M., Nakata S. Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{InO}_{4-d}$ // Solid state ionics. – 2002. – **149**, No 1./2. – P. 53–57.
4. Марків В. Я., Белявіна Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. II Міжнар. конф. “КФМ’97”. – Львів, 1997. – С. 260–261.
5. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. – Москва: Мир, 1987. – Т. 2. – С. 321–323.
6. Powder Diffraction File 2003. – PDF – **2**, Database Sets 1–89.
7. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. A. – 1976. – **32**, No 5. – P. 751–767.
8. Patel R., Simon C., Weller M. LnSrScO_4 (Ln – La, Ce, Pr, Nd and Sm) systems and structure correlations for $\text{A}_2\text{BO}_4(\text{K}_2\text{NiF}_4)$ structure types // J. Solid State Chem. – 2007. – **180**, No 1. – P. 349–359.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 06.02.2009

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

Synthesis and crystal structure of BaLaInO_4 and SrLnInO_4 (Ln – La, Pr)

Indates SrLnInO_4 (Ln – La, Pr) and BaLaInO_4 have been synthesized by heat treatment of co-crystallized nitrates, and their crystal layer perovskite-like structures (LPS) have been determined by X-ray powder diffraction. The borders of the morphotropic transition of LPS in the rows of monoslab indates $\text{A}^{\text{II}}\text{LnInO}_4$ (A^{II} – Ca, Sr, Ba) have been defined, and the conditions of their existence have been determined.