

Ю. О. Тітов, Н. М. Бєлявіна, В. Я. Марків, член-кореспондент НАН України
М. С. Слободяник, Я. А. Краєвська

Кристалічна структура $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

The crystal slab perovskite-like structure of compound $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ synthesized by the heating of co-precipitated hydroxy-carbonates has been determined by X-ray powder diffraction, and its peculiarities are analyzed.

Серед тришарових перовскітоподібних титанатів сімейства Діона-Якобсона загального складу $A^{II}[\text{Ln}_{n-1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}]$ ($A^{II} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$, $\text{Ln}=\text{La}-\text{Sm}$, n (число шарів октаєдрів BO_6 в перовскітоподібному блоці) = 3) барійвмісні сполуки $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ представляють практичний інтерес завдяки притаманному їм комплексу діелектричних властивостей [1–4].

На сьогодні із усіх шаруватих титанатів типу $A^{II}[\text{Ln}_{n-1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}]$ наявні дані про структуру лише для $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [5] та $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [6]. Результати авторів роботи [5] потребують уточнення, оскільки за їх даними одна із відстаней $\text{Ti}-\text{O}$ (0,159 нм) у структурі $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ значно коротша типових відстаней $\text{Ti}-\text{O}$ у октаєдрах TiO_6 , а фактор недостовірності становить майже 10%. Згідно з даними роботи [6], кристалічна структура $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ має ромбічну (пр. гр. Cmcm) або взаємозв'язану ($a_p = a_m/2$, $b_p = 2c_m \sin \beta$, $c_p = b_m$) з нею моноклінну (пр. гр. $\text{P}2_1/m$) елементарну комірку. На жаль, в цій роботі не наведено значення факторів недостовірності для обох моделей структури $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.

Метою проведених авторами досліджень було визначення кристалічної структури тришарової сполуки $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.

Полікристалічні зразки $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ синтезували термообробкою ($T = 1520 \text{ K}$, $\tau = 4 \text{ год}$) шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів зі співвідношенням $\text{Ba} : \text{Pr} : \text{Ti} = 1 : 2 : 3$. Як вихідні речовини використано BaCl_2 , $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ та TiCl_4 марок "хч". Осаджувач – водний розчин аміаку і $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ з $\text{pH} \approx 8,5-9$. Рентгенівські дифракційні спектри $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 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 [7].

Дифрактограми $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ подібні до дифрактограм відповідних тришарових сполук $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$). Їх індексування показало належність кристалічної структури $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ до ромбічної сингонії. Систематичні погасання відбиттів на дифрактограмах $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ відповідають таким можливим просторовим групам: центросиметричній Cmcm або нецентросиметричним полярним групам $\text{Cmc}2_1$ і $\text{C}2\text{cm}$.

Враховуючи невизначеність вибору просторової групи за систематикою погасань, нами було проведено уточнення трьох початкових моделей структури $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$: центросиметричної (Cmcm) та двох нецентросиметричних ($\text{Cmc}2_1$ та $\text{C}2\text{cm}$), для побудови яких використано координати атомів центросиметричного (пр. гр. Cmcm) $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [6].

Результати уточнення координатних та теплових параметрів структури $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, а також дифракційні дані наведено у табл. 1–3 та на рис. 1–3. Уточнений при розрахунку структури склад сполуки для всіх моделей в межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

Таблиця 1. Кристалографічні дані для сполуки ВаPr₂Ti₃O₁₀, яку синтезовано термообробкою (1520 К) шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів (CuK α -випромінювання)

Позиція	Атом	X	Y	Z	Заповнення
Просторова група Cmc (по 63)					
4(c)	Ba	0,5	0,7619(2)	0,25	1
4(c)	Pr(1)	0,5	0,0758(4)	0,25	1
4(c)	Pr(2)	0,5	0,9255(3)	0,25	1
4(a)	Ti(1)	0,5	0,5	0	1
8(f)	Ti(2)	0,5	0,6489(3)	0	1
4(b)	O(1)	0,5	0	0	1
4(c)	O(2)	0,5	0,5	0,25	1
4(c)	O(3)	0,5	0,376(4)	0,25	1
4(c)	O(4)	0,5	0,628(5)	0,25	1
8(f)	O(5)	0,5	0,573(4)	0,009(3)	1
8(f)	O(6)	0,5	0,719(4)	-0,045(3)	1
8(f)	O(7)	0,5	0,134(3)	-0,002(3)	1
Просторова група Cmc2 ₁ (по 36)					
4(a)	Ba	0,5	0,7618(2)	0,25	1
4(a)	Pr(1)	0,5	0,0759(4)	0,257(3)	1
4(a)	Pr(2)	0,5	0,9255(3)	0,263(4)	1
4(a)	Ti(1)	0,5	0,5	0,003(2)	1
4(a)	Ti(2)	0,5	0,6488(4)	0,005(1)	1
4(a)	Ti(3)	0,5	0,3501(3)	0,005(1)	1
4(a)	O(1)	0,5	0	-0,003(2)	1
4(a)	O(2)	0,5	0,5	0,25	1
4(a)	O(3)	0,5	0,375(3)	0,268(3)	1
4(a)	O(4)	0,5	0,627(4)	0,268(4)	1
4(a)	O(5)	0,5	0,573(3)	0,022(2)	1
4(a)	O(6)	0,5	0,428(3)	0,022(2)	1
4(a)	O(7)	0,5	0,718(3)	-0,060(3)	1
4(a)	O(8)	0,5	0,279(2)	0,033(3)	1
4(a)	O(9)	0,5	0,135(2)	0,000(3)	1
4(a)	O(10)	0,5	0,868(3)	-0,001(2)	1
Просторова група C2cm (по 40)					
4b	Ba	0,500(3)	0,7619(3)	0,25	1
4b	Pr(1)	0,509(4)	0,0760(4)	0,25	1
4b	Pr(2)	0,512(2)	0,9254(4)	0,25	1
4a	Ti(1)	0,5	0,5	0	1
8c	Ti(2)	0,510(3)	0,6487(5)	0	1
4a	O(1)	0,526(4)	0	0	1
4b	O(2)	0,449(3)	0,5	0,25	1
4b	O(3)	0,498(2)	0,374(3)	0,25	1
4b	O(4)	0,5	0,630(4)	0,25	1
8c	O(5)	0,5	0,573(3)	0,010(3)	1
8c	O(6)	0,5	0,715(4)	-0,045(2)	1
8c	O(7)	0,526(3)	0,132(3)	-0,003(2)	1
Просторова група			Cmc	Cmc2 ₁	C2cm
Періоди елементарної комірки, нм		$a = 0,3866(1), b = 2,8284(12), c = 0,7633(3)$			
Незалежні відбиття		170			
Загальний ізотропний В фактор, нм ²		$2,37(6) \cdot 10^{-2}$	$2,45(6) \cdot 10^{-2}$	$2,46(7) \cdot 10^{-2}$	
Параметр текстури		$\tau = 1,24(1)$, вісь текстури [010]	$\tau = 1,23(1)$, вісь текстури [010]	$\tau = 1,20(2)$, вісь текстури [010]	
Фактор недостовірності		$R_W = 0,072$	$R_W = 0,074$	$R_W = 0,073$	

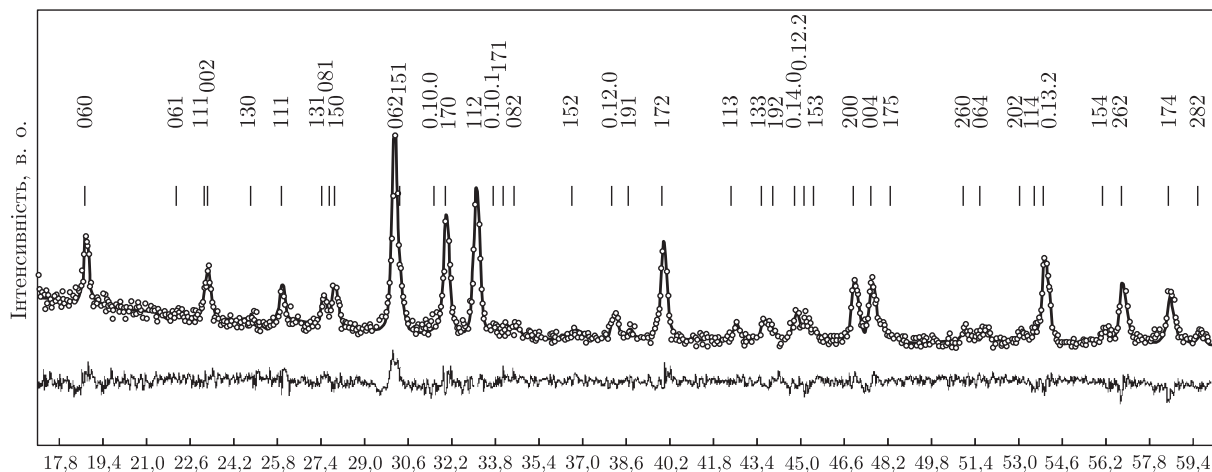


Рис. 1. Фрагмент дифрактограми $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (експеримент — кружечки, розрахунок — суцільна лінія) (CuK_α -випромінювання)

Зіставлення результатів уточнення зазначених моделей структури $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ показало, що в усіх випадках величини факторів недостовірності мають задовільні і близькі значення ($R_W = 0,074$ для моделі у пр. гр. Cmcm , $R_W = 0,072$ для моделі у пр. гр. $\text{Cm}2_1$ і $R_W = 0,073$ для моделі у пр. гр. C2cm) (див. табл. 1).

Віднесення кристалічної структури $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ до центросиметричної групи симетрії [6] дає підставу для обґрунтованого припущення про центросиметричний характер струк-

Таблиця 2. Фрагмент результатів розрахунку дифракційного спектра $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (CuK_α -випромінювання)

$d_{\text{розр.}}, \text{нм}$	$d_{\text{експ.}}, \text{нм}$	$I_{\text{розр.}}$	$I_{\text{експ.}}$	hkl	$d_{\text{розр.}}, \text{нм}$	$d_{\text{експ.}}, \text{нм}$	$I_{\text{розр.}}$	$I_{\text{експ.}}$	hkl
0,4714	0,4719	413	432	060	0,2394	0,2395	0	7	043
0,4011	0,4015	49	43	061	0,2357	0,2357	120	114	0.12.0
0,3830	0,3824	109	310	110	0,2323	0,2323	49	32	191
0,3816		178		002	0,2272	—	2	1	0.10.2
0,3685	—	4	1	022	0,2254	0,2254	437	445	172
0,3577	0,3578	35	18	130	0,2252		22		0.12.1
0,3535	—	10	1	080	0,2239		54		063
0,3423	0,3426	219	210	111	0,2141	—	4	1	1.11.0
0,3358	—	23	33	042	0,2119	0,2120	75	74	113
0,3239	0,3241	175	171	131	0,2073	0,2072	73	136	133
0,3208	0,3193	33	244	081	0,2065		4		083
0,3192		205		150	0,2061	0,2062	29		1.11.1
0,2966	0,2965	1000	991	062	0,2055	0,2054	24		192
0,2945	0,2940	130	123	151	0,2020	0,2021	108	134	0.14.0
0,2828	0,2827	25	51	0.10.0	0,2005	0,2004	59	103	0.12.2
0,2793	0,2794	601	593	170	0,1990	0,1990	47		153
0,2704	0,2704	740	743	112	0,1953	0,1953	11	6	0.14.1
0,2652	0,2652	29	20	0.10.1	0,1933	0,1933	289	285	200
0,2623	0,2622	64	44	171	0,1915	0,1909	5	263	220
0,2610		3		132	0,1908		260		004
0,2594	0,2595	77	59	082	0,1896	0,1894	45	56	1.13.0
0,2504	—	0	1	023	0,1891		7		024
0,2448	0,2442	47	63	152	0,1892		4		0.10.3
0,2439		9		190	0,1881	0,1880	24	11	173

Таблиця 3. Відстані Ti–O, Ba–O та ступінь деформації октаєдрів TiO₆ (Δ) у кристалічній структурі BaPr₂Ti₃O₁₀ і BaNd₂Ti₃O₁₀

Розташування атомів титану в блоці	BaPr ₂ Ti ₃ O ₁₀			BaNd ₂ Ti ₃ O ₁₀ [6]	
	Просторова група				
	Cmcm	Cmcm ₂₁	C2cm	Cmcm	P2 ₁ /m
Середні міжатомні відстані Ti–O, нм					
Середина блока	Ti(1)–O = 0,197	Ti(1)–O = 0,197	Ti(1)–O = 0,197	Ti(1)–O = 0,191	Ti(1)–O = 0,191
Край блока	Ti(2)–O = 0,203	Ti(2)–O = 0,202	Ti(2)–O = 0,200	Ti(2)–O = 0,192	Ti(2)–O = 0,191
		Ti(3)–O = 0,205			Ti(3)–O = 0,192
					Ti(4)–O = 0,192
Ступінь деформації октаєдрів TiO ₆					
Середина блока	Δ Ti(1)O ₆ = 13 · 10 ⁻⁴	Δ Ti(1)O ₆ = 11 · 10 ⁻⁴	Δ Ti(1)O ₆ = 16 · 10 ⁻⁴	Δ Ti(1)O ₆ = 1 · 10 ⁻⁴	Δ Ti(1)O ₆ = 1 · 10 ⁻⁴
Край блока	Δ Ti(2)O ₆ = 8 · 10 ⁻⁴	Δ Ti(2)O ₆ = 15 · 10 ⁻⁴	Δ Ti(2)O ₆ = 15 · 10 ⁻⁴	Δ Ti(2)O ₆ = 0,5 · 10 ⁻⁴	Δ Ti(2)O ₆ = 1 · 10 ⁻⁴
		Δ Ti(3)O ₆ = 22 · 10 ⁻⁴			Δ Ti(3)O ₆ = 0,5 · 10 ⁻⁴
					Δ Ti(4)O ₆ = 0,5 · 10 ⁻⁴
Міжатомні відстані Ba–O і розподіл найближчих зв'язків Ba–O між сусідніми блоками					
Кількість та інтервали довжин зв'язків Ba–O, нм	8 (0,250–0,350) + + 3 (0,376–0,379)	8 (0,245–0,356) + + 3 (0,374–0,382)	8 (0,257–0,355) + + 3 (0,371–0,373)	7 (0,235–0,324) + + 4 (0,376–0,377)	11 (0,256–0,358)
Розподіл зв'язків Ba–O між блоками	6 + 2	6 + 2	6 + 2	4 + 3	8 + 3

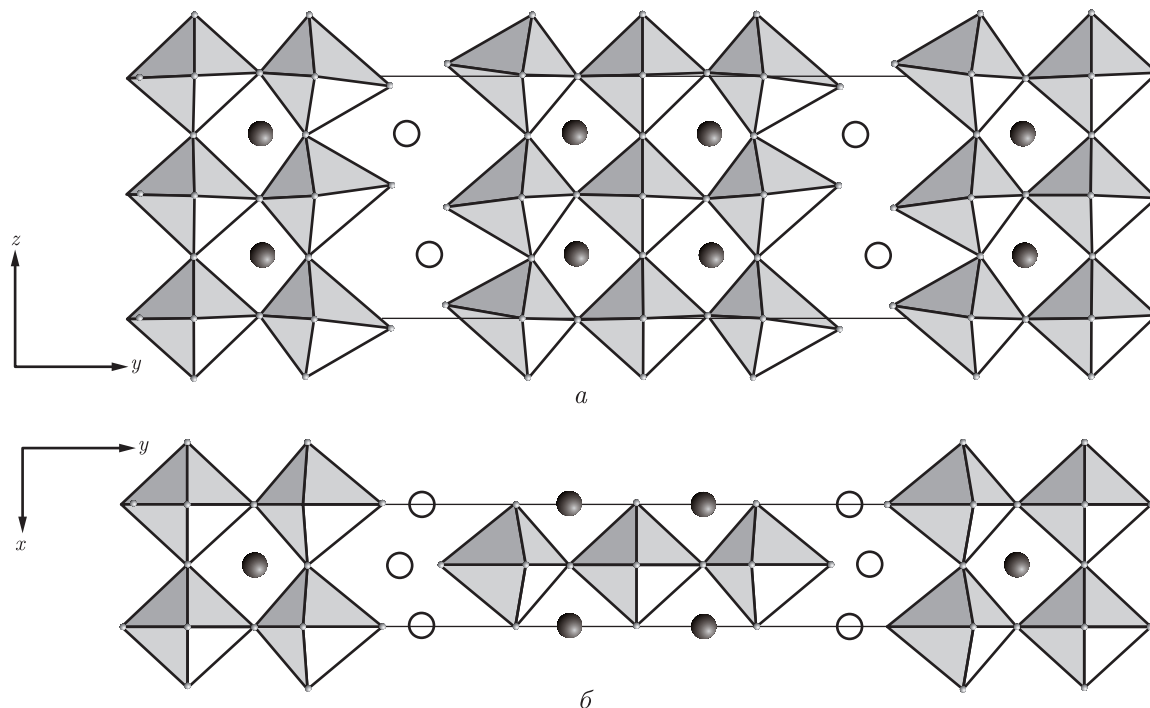


Рис. 2. Проекції структури $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (пр. гр. Smcm) на площини zy (а) і xy (б) у вигляді октаедрів TiO_6 та атомів Ва (світлі кружечки) і Пр (темні кружечки)

тури решти шаруватих $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, однак остаточний вибір просторової групи симетрії $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ можливий лише за результатами досліджень його нелінійно-оптичних властивостей.

Шарувата перовскітоподібна структура $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ утворена двовимірними перовскітоподібними блоками, кожний з яких складається з трьох шарів деформованих октаедрів TiO_6 (відстані $\text{Ti}-\text{O}$ лежать у межах 0,191–0,215 нм (пр. гр. Smcm), 0,189–0,221 нм (пр. гр. Smc2_1), 0,183–0,214 нм (пр. гр. C2cm)), які з'єднані лише вершинами. Блоки зміщені один відносно одного в напрямі осі x на половину ребра перовскітового кубу і послідовно чергуються вздовж осі y (див. рис. 2). Безпосередній зв'язок між октаедрами TiO_6 , які знаходяться на границях сусідніх перовскітоподібних блоків, відсутній, блоки з'єднані за допомогою зв'язків $-\text{O}-\text{Ba}-\text{O}-$. Розрахунок ступеня деформації октаедрів TiO_6 за формулою $\Delta = \frac{1}{n} \sum \left(\frac{R_i - \bar{R}}{\bar{R}} \right)^2$ (R_i – відстані $\text{Ti}-\text{O}$, \bar{R} – середня відстань $\text{Ti}-\text{O}$, n – координаційне число Ti) [8] показав, що величини Δ для всіх моделей структури $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ мають однаковий порядок і досить близькі як для октаедрів TiO_6 , розташованих в центрі перовскітоподібного блока, так і для октаедрів TiO_6 , які розташовані на його краях (див. табл. 3). Однак слід зазначити, що для внутрішньоблочних октаедрів TiO_6 середня довжина зв'язку $\text{Ti}-\text{O}$ на 0,003–0,008 нм менша середньої довжини зв'язку $\text{Ti}-\text{O}$ у зовнішньоблочних октаедрів TiO_6 (див. табл. 3).

Характерною особливістю тришарової перовскітоподібної структури $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ є упорядковане розташування атомів барію виключно у міжблочному просторі, а атомів празеодиму лише в деформованих внутрішніх пустотах блоків (див. табл. 1; рис. 2). У найближчє (на відстанях $\leq 0,356$ нм) оточення міжблочних атомів барію входять шість атомів кисню

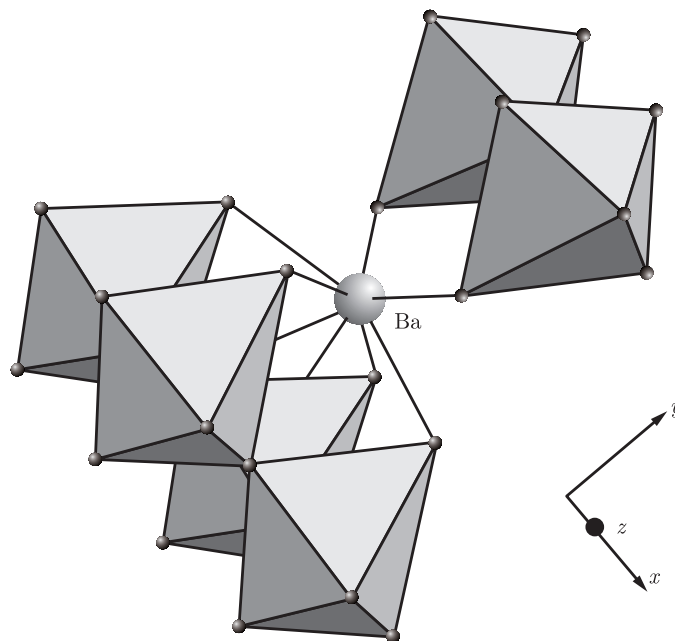


Рис. 3. Будова міжблочної границі в шаруватій перовскітоподібній структурі $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (пр. гр. Cmcm)

одного блока та два атоми кисню прилеглого блока (див. табл. 3, рис. 3). Крім того, на відстанях 0,374–0,382 нм від атома барію розташовані ще три атоми кисню (табл. 3). Координаційне число внутрішньоблочних атомів Pr дорівнює 12, а їх координаційним поліедром є деформований кубооктаедр.

Однією із головних відмінностей у будовах центросиметричної (пр. гр. Cmcm) моделі $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ та аналогічної моделі $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [6] є положення атомів O5, O6 та O7, які в структурі $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (на відміну від $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [6]) дещо зміщені вздовж осі z . Це є одним із факторів, які обумовлюють більшу деформованість кристалічної структури $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Так, ступінь деформації октаедрів TiO_6 у кристалічній структурі ромбічного $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ на порядок менша, ніж для $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, а середні міжатомні відстані Ti–O у структурі $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ практично однакові як для внутрішньоблочних, так і для зовнішньоблочних атомів титану (див. табл. 3). Відповідно, відрізняються будова координаційних поліедрів BaO_n у структурах $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ і $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ та розподіл зв'язків Ba–O між сусідніми блоками (див. табл. 3).

1. Kolar D., Gaberscek S., Stadler Z., Suvorov D. High stability, low loss dielectrics in the system $\text{BaO}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3$ // *Ferroelectrics*. – 1980. – **27**, No 1. – P. 269–272.
2. Wakino K., Minai K., Tamura H. Microwave characteristics of $(\text{Zr}, \text{Sn})\text{TiO}_4$ and $\text{BaO}-\text{PbO}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ dielectric resonators // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1984. – **67**, No 4. – P. 278–281.
3. Nishigaki S., Kato H., Yano S., Kamimura R. Microwave dielectric properties of $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{O}-\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ceramics // *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* – 1987. – **66**, No 9. – P. 1405–1410.
4. Schaak R. E., Mallouk T. E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions // *Chem. of Mater.* – 2002. – **14**, No 4. – P. 1455–1471.
5. Герман М., Ковба Л., Штурм К. Рентгенографическое исследование фаз со слоистой перовскитоподобной структурой // *Журн. неорган. химии*. – 1984. – **29**, № 9. – С. 2201–2205.
6. Olsen A., Roth R. S. Crystal structure determination of $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ using high-resolution electron microscopy // *J. Sol. St. Chem.* – 1985. – **60**, No 3. – P. 347–357.

7. Марків В. Я., Белявіна Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. Другої міжнар. конф. "Конструкційні та функціональні матеріали". КФМ 97. – Львів, 1997. – С. 260–261.
8. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. – 1976. – A32, No 5. – P. 751–767.

*Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка*

Надійшло до редакції 17.05.2007