

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

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

Методом порошкової рентгенівської дифракції визначено кристалічну шарувату перовскітоподібну структуру індивідуальних сполук $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ й $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, синтезованих термообробкою сумісноосаджених гідроксикарбонатів, та проаналізовано особливості будови $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (Ln – La–Sm).

Підвищений інтерес до сімейства сполук Діона–Якобсона типу $A^I A_{n-1} B_n O_{3n+1}$ із шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) обумовлений наявністю у них каталітичної активності, високої іонної провідності та ряду інших властивостей [1].

Одними з найменш численних та досліджених представників цього сімейства є сполуки, що не містять у своєму складі атомів лужних металів, зокрема титанати $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, яким притаманний комплекс діелектричних властивостей [1].

Згідно зі статтями [2, 3], сполуки $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ із ШПС утворюються при Ln – La–Sm. Відомі дані про сингонію кристалічної ґратки $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ суперечливі і вказують на її належність до таких просторових груп, як $Cmcm$ або $P2_1/m$ [3–6]. При цьому обидві кристаліграфічні установки цих титанатів взаємозв'язані між собою ($a_p = 0,5a_m$, $b_p = 2c_m \sin \beta$, $c_p = b_m$, а $\beta \approx 97,8^\circ$). Враховуючи технологічні особливості отримання в [3–6] $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (дифузійний керамічний метод синтезу з довготривалою (> 100 год) термообробкою шихті при 1520–1620 K), найбільш вірогідною причиною неоднозначності у визначенні просторової групи $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ є, очевидно, досить низька та погановідтворювана стехіометричність кінцевих продуктів керамічного синтезу.

Наведені в літературі дані про будову $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ є неповними. Зокрема, визначення кристалічної структури було проведено іншими дослідниками лише для синтезованих за керамічною технологією $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (пр. гр. $Cmcm$) [3] та $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (пр. гр. $P2_1/m$) [4, 5]. Неповнота та суперечливість даних авторів цих робіт не давали досі змоги зіставити особливості будови ШПС усього ряду тришарових титанатів $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.

Ця робота є продовженням наших досліджень структури шаруватих титанатів $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [7, 8], синтез яких проводився шляхом термообробки сумісноосаджених гідроксикарбонатів, що дозволяє отримати високоомогенні та стехіометричні $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [2]. Мета даної роботи – визначення кристалічної структури $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ та $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, а також порівняльний аналіз будови ШПС усього ряду титанатів $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (Ln – La–Sm).

Полікристалічні зразки $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (Ln – Nd, Sm) синтезовано термообробкою ($T = 1520$ K, $\tau = 4$ год) шихті сумісноосаджених гідроксикарбонатів зі співвідношенням $\text{Ba} : \text{Ln} : \text{Ti} = 1 : 2 : 3$. За вихідні використано водні розчини BaCl_2 , $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ та TiCl_4 марок “х. ч.”. Осадження проводили водним аміачно-карбонатним розчином з $\text{pH} \approx 8,5$ – $9,0$. Рентгенівські дифракційні спектри 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]. Вимірювання відносної інтенсивності сигналу другої оптичної гармоніки $I_{2\omega}$ лазерного випромінювання проведено на полікристалічних зразках за методикою публікації [10] з використанням ІАГ : Nd-лазера ($\lambda_{\omega} = 1,064$ мкм і $\lambda_{2\omega} = 0,532$ мкм). За еталонну речовину при оцінці центр-, або нецентросиметричності структури використано порошок чотиришарового сегнетоелектрика $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ тієї ж дисперсності, що й досліджувані зразки (~ 2 мкм).

Дифракційні спектри $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ та $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (як і аналогічні з ними спектри $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (Ln — La, Pr) [7, 8]) проіндексовано в ромбічній сингонії. Систематика погасань відбиттів у спектрах $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ та $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ вказує на подальші можливі просторові групи їх кристалічної ґратки: центросиметричну $Cmcm$ й нецентросиметричні полярні групи симетрії $Cmc2_1$ і $C2cm$.

Результати тесту на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання показали, що величина $I_{2\omega}$ для $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ та $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ більш ніж на 2 порядки менша від значень $I_{2\omega}$ для нецентросиметричного шаруватого $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$. Така незначна величина $I_{2\omega}$ однозначно вказує на належність кристалічної структури $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ та $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ до центросиметричної просторової групи $Cmcm$.

Результати уточнення центросиметричних моделей структури $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ та $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, при побудові яких враховано характер розподілу атомів у ШПС $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [4, 5], наведені в табл. 1, 2 і на рис. 1–3. Уточнений при розрахунку структури склад зазначених титанатів у межах похибки визначення відповідав експериментально заданому. Для проведення порівняльного аналізу в табл. 1, 2 показано також наші структурні дані для синтезованих термообробкою сумісноосаджених гідроксикарбонатів $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [7] та $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [8].

ШПС $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (Ln — Nd, Sm) є типовою для сполук сімейства Діона–Якобсона. Її основними структурними одиницями є двовимірні (нескінченні в напрямках осей X і Z) перовськітоподібні блоки, які складаються з трьох шарів, з'єднаних вершинами слабкодеформованих октаедрів TiO_6 (див. рис. 2).

Аналогічно решті $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Me}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$) у ШПС $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ та $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ сусідні тришарові перовськітоподібні блоки зміщені один відносно одного в напрямі осі X на половину ребра перовськітового кубу, розділені одношаровим блоком із сильно деформованих поліедрів MeO_8 та з'єднуються один з одним за допомогою зв'язків $-\text{O}-\text{Me}-\text{O}-$ (див. рис. 2, 3). Решта атомів Me розташована в пустотах перовськітоподібного блока між октаедрами TiO_6 , а їх координаційним поліедром є деформований кубооктаедр MeO_{12} .

Зміна характеру розподілу атомів барію і рідкісноземельних елементів (РЗЕ) по поліедрах MeO_8 та MeO_{12} у ШПС $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (Ln — Nd, Sm) із упорядкованого на повністю статистичний практично не впливає на величину R -фактора через близькість факторів атомного розсіювання цих елементів. Тому визначення розподілу атомів барію та РЗЕ у ШПС $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (Ln — La–Sm) було проведено нами шляхом розрахунку величин сум валентностей зв'язків (СВЗ) цих атомів у поліедрах MeO_{12} за формулою $s = \exp((R_0 - R)/B)$ [11], де R_0 — табульована величина довжини одновалентного зв'язку, нм; R — експериментальна величина довжини зв'язку, нм, а B — табульована величина дисперсії довжин зв'язку, яка використана при знаходженні R_0 і дорівнює 0,037 нм. Суми валентностей зв'язків знаходили, підсумовуючи валентності всіх зв'язків: $\text{СВЗ} = \sum s \cdot n$, де n — кількість зв'язків даного типу. Проведені нами розрахунки показали, що величини СВЗ атомів барію в гіпотетичних поліедрах BaO_{12} від 2,2 до 2,3 разів перевищують значення хімічної валентності

Таблиця 1. Структурні дані BaLn₂Ti₃O₁₀ (Ln — La, Pr, Nd, Sm)

Позиція	Атом	X	BaLa ₂ Ti ₃ O ₁₀ , за [7]		BaPr ₂ Ti ₃ O ₁₀ , за [8]		BaNd ₂ Ti ₃ O ₁₀		BaSm ₂ Ti ₃ O ₁₀	
			Y	Z	Y	Z	Y	Z	Y	Z
4c	Ba	0,5	0,7676(4)	0,25	0,7619(2)	0,25	0,7598(4)	0,25	0,7585(3)	0,25
4c	Ln(1)	0,5	0,0768(3)	0,25	0,0758(4)	0,25	0,0743(6)	0,25	0,0764(4)	0,25
4c	Ln(2)	0,5	0,9217(5)	0,25	0,9255(3)	0,25	0,9268(4)	0,25	0,9255(3)	0,25
4a	Ti(1)	0,5	0,5	0	0,5	0	0,5	0	0,5	0
8f	Ti(2)	0,5	0,6467(4)	0,0003(4)	0,6489(3)	0	0,6506(6)	-0,0036(4)	0,6518(4)	-0,0017(3)
4b	O(1)	0,5	0	0	0	0	0	0	0	0
4c	O(2)	0,5	0,5	0,25	0,5	0,25	0,5	0,25	0,5	0,25
4c	O(3)	0,5	0,376(3)	0,25	0,376(4)	0,25	0,376(4)	0,25	0,375(3)	0,25
4c	O(4)	0,5	0,628(3)	0,25	0,628(5)	0,25	0,629(3)	0,25	0,630(3)	0,25
8f	O(5)	0,5	0,573(5)	0,009(3)	0,573(4)	0,009(3)	0,574(3)	0,009(2)	0,574(2)	0,010(2)
8f	O(6)	0,5	0,719(4)	-0,043(4)	0,719(4)	-0,045(3)	0,719(2)	-0,046(4)	0,717(3)	-0,046(2)
8f	O(7)	0,5	0,134(2)	-0,004(3)	0,134(3)	-0,002(3)	0,133(2)	-0,004(2)	0,135(2)	-0,001(2)
Просторова група			Cmcm (no 63)		Cmcm (no 63)		Cmcm (no 63)		Cmcm (no 63)	
Періоди кристалічної ґратки, нм			$a = 0,3880(1)$ $b = 2,8541(7)$ $c = 0,7668(2)$		$a = 0,3866(1)$ $b = 2,8284(12)$ $c = 0,7633(3)$		$a = 0,3860(1)$ $b = 2,8263(6)$ $c = 0,7627(2)$		$a = 0,3852(1)$ $b = 2,8216(5)$ $c = 0,7600(1)$	
Фактор недостовірності			$R_W = 0,083$		$R_W = 0,074$		$R_W = 0,078$		$R_W = 0,080$	
Незалежні відбиття			127		170		132		132	
Загальний ізотропний В-фактор, м ²			$2,20(9) \cdot 10^{-2}$		$2,37(6) \cdot 10^{-2}$		$1,80(8) \cdot 10^{-2}$		$3,03(6) \cdot 10^{-2}$	
Параметр текстури			$\tau = 1,55(3)$, вісь текстури [010]		$\tau = 1,24(1)$, вісь текстури [010]		$\tau = 1,52(3)$, вісь текстури [010]		—	

барію. В той самий час величини СВЗ атомів РЗЕ у поліедрях LnO_{12} набагато ближчі до їх валентностей та лежать у межах 2,61–3,43. Отримані результати дають підстави для висновку про упорядкований розподіл атомів барію та РЗЕ у ШПС усіх $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (Ln — La – Sm) із локалізацією атомів РЗЕ лише у внутрішньоблочних кубооктаедричних порожнинах перовськітоподібного блока, а атомів барію лише у міжблочних поліедрях BaO_8 , що підтверджується також даними роботи [4] про аналогічний характер розподілу атомів барію та неодиму в ШПС $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.

Розрахунок ступеня деформації поліедрів MeO_n за формулою $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$ (R_i — відстані $\text{Me}-\text{O}$, \bar{R} — середня відстань $\text{Me}-\text{O}$, n — координаційне число Me) [12] показав, що у ШПС $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ найменш деформованими поліедрями є октаедри TiO_6 тришарового перовськітоподібного блока. Формою їх деформації є в основному видовження октаедрів TiO_6 уздовж осі Y . Так, відстані між двома аксіальними атомами кисню $\text{O}(5)$ у внутрішньоблочних октаедрах $\text{Ti}(1)\text{O}_6$ на 0,027–0,038 нм перевищують довжини екваторіальних діагоналей $\text{O}(1)-\text{O}(1)$ та $\text{O}(2)-\text{O}(2)$ у цих октаедрах, а в зовнішньоблочних

Таблиця 2. Деякі міжатомні відстані та ступінь деформації поліедрів MeO_n (Δ) у кристалічній структурі $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (Ln — La , Pr , Nd , Sm)

$\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, за [7]		$\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, за [8]		$\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$		$\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	
Атоми	d , нм	Атоми	d , нм	Атоми	d , нм	Атоми	d , нм
$\text{Ba}-4\text{O}(6)$	0,254(4)	$\text{Ba}-4\text{O}(6)$	0,255(2)	$\text{Ba}-4\text{O}(6)$	0,255(3)	$\text{Ba}-4\text{O}(6)$	0,257(3)
$-2\text{O}(6)^*$	0,264(3)	$-2\text{O}(6)^*$	0,256(4)	$-2\text{O}(6)^*$	0,254(3)	$-2\text{O}(6)^*$	0,254(4)
$-2\text{O}(7)$	0,338(4)	$-2\text{O}(7)$	0,350(5)	$-2\text{O}(7)$	0,356(4)	$-2\text{O}(7)$	0,355(3)
$(\text{Ba}-\text{O})_{\text{cep}}$	0,278	$(\text{Ba}-\text{O})_{\text{cep}}$	0,279	$(\text{Ba}-\text{O})_{\text{cep}}$	0,280	$(\text{Ba}-\text{O})_{\text{cep}}$	0,281
ΔBaO_8	$160 \cdot 10^{-4}$	ΔBaO_8	$216 \cdot 10^{-4}$	ΔBaO_8	$246 \cdot 10^{-4}$	ΔBaO_8	$233 \cdot 10^{-4}$
$\text{La}(1)-2\text{O}(4)$	0,243(5)	$\text{Pr}(1)-2\text{O}(4)$	0,243(3)	$\text{Nd}(1)-2\text{O}(4)$	0,247(3)	$\text{Sm}(1)-2\text{O}(4)$	0,245(4)
$-2\text{O}(7)$	0,254(4)	$-2\text{O}(7)$	0,253(6)	$-2\text{O}(7)$	0,255(4)	$-2\text{O}(7)$	0,253(3)
$-4\text{O}(5)$	0,268(4)	$-4\text{O}(5)$	0,267(4)	$-4\text{O}(5)$	0,266(3)	$-4\text{O}(5)$	0,265(3)
$-2\text{O}(1)$	0,291(2)	$-2\text{O}(1)$	0,287(1)	$-2\text{O}(1)$	0,284(1)	$-2\text{O}(1)$	0,287(1)
$-2\text{O}(2)$	0,293(2)	$-2\text{O}(2)$	0,289(1)	$-2\text{O}(2)$	0,285(1)	$-2\text{O}(2)$	0,289(1)
$(\text{La}(1)-\text{O})_{\text{cep}}$	0,270	$(\text{Pr}(1)-\text{O})_{\text{cep}}$	0,268	$(\text{Nd}(1)-\text{O})_{\text{cep}}$	0,267	$(\text{Sm}(1)-\text{O})_{\text{cep}}$	0,267
$\Delta\text{La}(1)\text{O}_{12}$	$45 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Pr}(1)\text{O}_{12}$	$38 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Nd}(1)\text{O}_{12}$	$27 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Sm}(1)\text{O}_{12}$	$37 \cdot 10^{-4}$
$\text{La}(2)-2\text{O}(3)$	0,234(5)	$\text{Pr}(2)-2\text{O}(3)$	0,239(4)	$\text{Nd}(2)-2\text{O}(3)$	0,241(3)	$\text{Sm}(2)-2\text{O}(3)$	0,240(2)
$-2\text{O}(7)$	0,247(4)	$-2\text{O}(7)$	0,253(6)	$-2\text{O}(7)$	0,253(4)	$-2\text{O}(7)$	0,255(3)
$-4\text{O}(5)$	0,278(6)	$-4\text{O}(5)$	0,277(4)	$-4\text{O}(5)$	0,276(3)	$-4\text{O}(5)$	0,276(3)
$-2\text{O}(1)$	0,294(2)	$-2\text{O}(1)$	0,284(1)	$-2\text{O}(1)$	0,281(1)	$-2\text{O}(1)$	0,283(1)
$-2\text{O}(2)$	0,296(2)	$-2\text{O}(2)$	0,286(1)	$-2\text{O}(2)$	0,283(1)	$-2\text{O}(2)$	0,285(1)
$(\text{La}(2)-\text{O})_{\text{cep}}$	0,272	$(\text{Pr}(2)-\text{O})_{\text{cep}}$	0,269	$(\text{Nd}(2)-\text{O})_{\text{cep}}$	0,268	$(\text{Sm}(2)-\text{O})_{\text{cep}}$	0,269
$\Delta\text{La}(2)\text{O}_{12}$	$72 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Pr}(2)\text{O}_{12}$	$41 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Nd}(2)\text{O}_{12}$	$34 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Sm}(2)\text{O}_{12}$	$37 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ti}(1)-2\text{O}(2)$	0,192(2)	$\text{Ti}(1)-2\text{O}(2)$	0,191(2)	$\text{Ti}(1)-2\text{O}(2)$	0,191(2)	$\text{Ti}(1)-2\text{O}(2)$	0,190(2)
$-2\text{O}(1)$	0,194(2)	$-2\text{O}(1)$	0,193(3)	$-2\text{O}(1)$	0,193(2)	$-2\text{O}(1)$	0,193(1)
$-2\text{O}(5)$	0,208(3)	$-2\text{O}(5)$	0,207(3)	$-2\text{O}(5)$	0,209(3)	$-2\text{O}(5)$	0,209(2)
$(\text{Ti}(1)-\text{O})_{\text{cep}}$	0,198	$(\text{Ti}(1)-\text{O})_{\text{cep}}$	0,197	$(\text{Ti}(1)-\text{O})_{\text{cep}}$	0,198	$(\text{Ti}(1)-\text{O})_{\text{cep}}$	0,197
$\Delta\text{Ti}(1)\text{O}_6$	$13 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Ti}(1)\text{O}_6$	$13 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Ti}(1)\text{O}_6$	$16 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Ti}(1)\text{O}_6$	$18 \cdot 10^{-4}$
$-2\text{O}(7)$	0,197(1)	$-2\text{O}(7)$	0,198(1)	$-2\text{O}(7)$	0,196(3)	$-2\text{O}(7)$	0,187(3)
$-\text{O}(4)$	0,199(4)	$-\text{O}(4)$	0,200(3)	$-\text{O}(4)$	0,199(1)	$-\text{O}(4)$	0,198(1)
$-\text{O}(6)$	0,209(3)	$-\text{O}(6)$	0,201(2)	$-\text{O}(6)$	0,203(3)	$-\text{O}(6)$	0,201(3)
$-\text{O}(3)$	0,203(4)	$-\text{O}(3)$	0,203(3)	$-\text{O}(3)$	0,202(5)	$-\text{O}(3)$	0,203(3)
$-\text{O}(5)$	0,211(3)	$-\text{O}(5)$	0,215(2)	$-\text{O}(5)$	0,217(3)	$-\text{O}(5)$	0,220(3)
$(\text{Ti}(2)-\text{O})_{\text{cep}}$	0,203	$(\text{Ti}(2)-\text{O})_{\text{cep}}$	0,203	$(\text{Ti}(2)-\text{O})_{\text{cep}}$	0,203	$(\text{Ti}(2)-\text{O})_{\text{cep}}$	0,201
$\Delta\text{Ti}(2)\text{O}_6$	$8 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Ti}(2)\text{O}_6$	$8 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Ti}(2)\text{O}_6$	$11 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Ti}(2)\text{O}_6$	$24 \cdot 10^{-4}$

* Міжблочна відстань ($2\text{O}(6)$) — атоми кисню октаедрів $\text{Ti}(2)\text{O}_6$ із сусіднього перовськітоподібного блока).

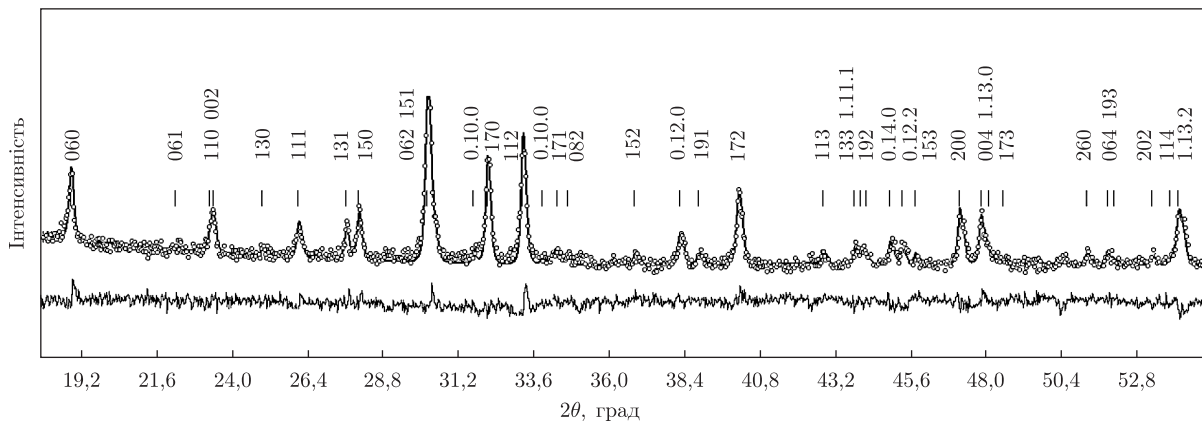


Рис. 1. Експериментальна (кружечки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (нижня лінія) дифрактограми $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання)

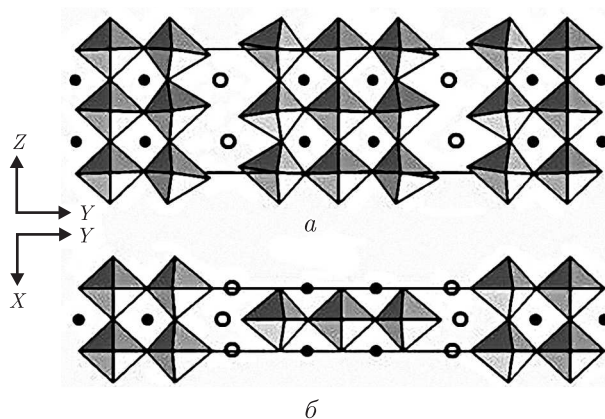


Рис. 2. Проекції структури $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ на площини YZ (а) і XY (б) у вигляді октаедрів TiO_6 та атомів Ba (○) і Sm (●)

октаедрах $\text{Ti}(2)\text{O}_6$ аксіальна відстань $\text{O}(5)–\text{O}(6)$ на $0,021–0,035$ нм перевищує довжини екваторіальних діагоналей $\text{O}(7)–\text{O}(7)$ та $\text{O}(3)–\text{O}(4)$ (див. табл. 2; рис. 3).

Зіставлення розмірних характеристик октаедрів $\text{Ti}(1)\text{O}_6$ та $\text{Ti}(2)\text{O}_6$ показало, що у ШПС усіх $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ середня довжина зв'язку $\text{Ti}(1)–\text{O}$ в октаедрах $\text{Ti}(1)\text{O}_6$, які знаходяться в центрі перовскітоподібного блока, дещо менша (на $0,004–0,006$ нм) середньої довжини зв'язку $\text{Ti}(2)–\text{O}$ у розташованих на краях блока октаедрах $\text{Ti}(2)\text{O}_6$ (див. табл. 2). Більший розмір зовнішньоблочних октаедрів $\text{Ti}(2)\text{O}_6$ зв'язаний, очевидно, з тим, що на відміну від октаедрів $\text{Ti}(1)\text{O}_6$ один з кисневих аніонів $\text{Ti}(2)\text{O}_6$ ($\text{O}(6)$) входить до складу координаційного поліедра іншого типу (BaO_8).

Довжини усіх відстаней $\text{Ti}(1)–\text{O}$ у внутрішньоблочних октаедрах $\text{Ti}(1)\text{O}_6$ ШПС $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}–\text{Sm}$) та розміри екваторіальної площини (відстані $\text{Ti}(2)–\text{O}(7)$, $\text{Ti}(2)–\text{O}(3)$ та $\text{Ti}(2)–\text{O}(4)$) зовнішньоблочних октаедрів $\text{Ti}(2)\text{O}_6$ майже не залежать від розміру атома РЗЕ (див. табл. 2). У той самий час, зменшення розмірів атомів РЗЕ досить істотно впливає на довжини аксіальних зв'язків зовнішньоблочних октаедрів $\text{Ti}(2)\text{O}_6$. Так, у ряду $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}–\text{Sm}$) відстань $\text{Ti}(2)–\text{O}(5)$ поступово подовжується на $0,009$ нм, а відстань між атомом $\text{Ti}(2)$ та зовнішньоблочним атомом $\text{O}(6)$ (який належить та-

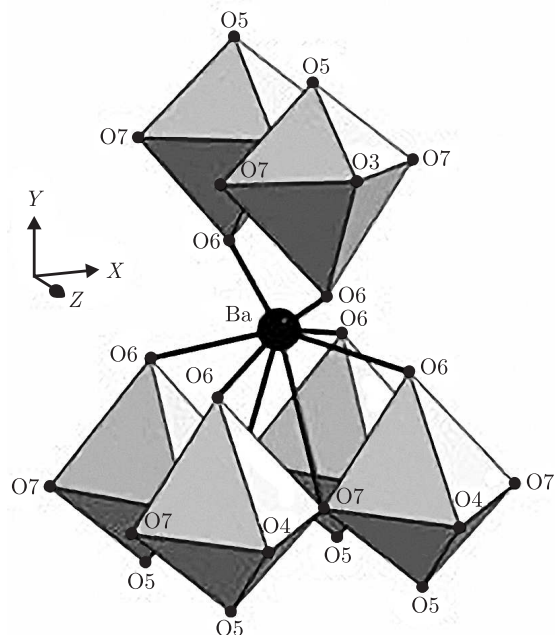


Рис. 3. Будова міжблочної границі в шаруватій перовськітоподібній структурі $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (пр. гр. Cmcm) у вигляді октаєдрів $\text{Ti}(2)\text{O}_6$ та атома барію (●)

кож і до поліедра BaO_8) скорочується на 0,022 нм (див. табл. 2). При цьому відстані між зовнішньоблочними атомами $\text{O}(6)$ сусідніх перовськітоподібних блоків не зазнають відчутних змін, а найкоротша відстань між атомами $\text{Ti}(2)$ сусідніх перовськітоподібних блоків поступово зменшується на 0,034 нм (з 0,621 нм для $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ до 0,587 нм для $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$). Це дає підстави для висновку, що вищезазначений перерозподіл довжин аксіальних зв'язків $\text{Ti}(2)\text{--O}(5)$ та $\text{Ti}(2)\text{--O}(6)$ у зовнішньоблочних поліедрах $\text{Ti}(2)\text{O}_6$ обумовлений в основному зустрічним зміщенням атомів $\text{Ti}(2)$ сусідніх перовськітоподібних блоків у напрямі до границі перовськітоподібного блока (до зовнішньоблочного атому $\text{O}(6)$). Необхідно також зазначити наявність тенденції до збільшення ступенів деформації як октаєдрів $\text{Ti}(1)\text{O}_6$, так і октаєдрів $\text{Ti}(2)\text{O}_6$ у ШПС $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ зі зменшенням іонного радіуса атомів РЗЕ (див. табл. 2).

Ступінь деформації кубооктаєдрів $\text{Ln}(1)\text{O}_{12}$ та $\text{Ln}(2)\text{O}_{12}$ найвища у ШПС $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, а значних змін у довжинах зв'язків $\text{Ln}(1)\text{--O}$ та $\text{Ln}(2)\text{--O}$ у ШПС титанатів $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} - \text{La-Sm}$) не зафіксовано.

Поліедри BaO_8 у ШПС $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ зв'язані ребрами і через зв'язки $\text{--O}(6)\text{--Ba--O}(6)\text{--}$ “зшивають” сусідні тришарові перовськітоподібні блоки між собою (див. рис. 3). У найближче (на відстанях $\leq 0,356$ нм) оточення атомів барію входять шість атомів кисню (4 $\text{O}(6)$ та 2 $\text{O}(7)$) одного перовськітоподібного блока та два атоми кисню (2 $\text{O}(6)$) сусіднього перовськітоподібного блока (див. табл. 2; рис. 3). З восьми атомів кисню сильно деформованого поліедра BaO_8 два атоми $\text{O}(7)$ розташовані на значно більших відстанях (0,338(4)–0,355(3) нм від атома барію, ніж решта атомів кисню (0,254(4)–0,264(3)) (див. табл. 2)), тому координаційне число атомів барію можна розглядати як 6 + 2. Зі зменшенням розміру атомів РЗЕ відстані $\text{Ba--}2\text{O}(7)$ досить значно (майже на 0,02 нм) збільшуються, а міжблочні $\text{--Ba--}2\text{O}(6)$ зменшуються на 0,01 нм (див. табл. 2). У ШПС $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ поліедри

BaO₈ є найбільш деформованими, а зменшення розміру атомів РЗЕ призводить до значного (у півтора рази) збільшення ступеня їх деформації, причому значення ΔBaO_8 у ШПС BaNd₂Ti₃O₁₀ та BaSm₂Ti₃O₁₀ ($(246-33) \cdot 10^{-4}$) є одними з найбільших серед сполук сімейства Діона–Якобсона. Зростання напруженості на міжблочних границях є, очевидно, одним з основних факторів, які зумовлюють обмеженість ряду титанатів типу BaLn₂Ti₃O₁₀ із ШПС.

Таким чином, аналіз отриманих у даній та в попередніх наших роботах [7, 8] результатів дозволив вперше визначити основні закономірності змін у будові представників сімейства шаруватих титанатів BaLn₂Ti₃O₁₀ (Ln — La–Sm), які відбуваються при наближенні до границі морфотропного переходу їх ШПС. Зокрема, збільшення ступеня деформації міжблочного шару поліедрів BaO₈ та зближення атомів титану суміжних перовськітоподібних блоків спричиняють руйнування міжблочних границь у двовимірній ШПС BaLn₂Ti₃O₁₀ та сприяють утворенню сполук, основою структури яких є тривимірний каркас октаедрів TiO₆ (наприклад, утворення еквімолярної суміші BaTiO₃ та Eu₂Ti₂O₇ замість шаруватого BaEu₂Ti₃O₁₀ [2]).

1. *Lichtenberg F., Herrnberge A., Wiedenmann K.* Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type A_nB_nO_{3n+2}, A¹A_{k-1}B_kO_{3k+1} and A_mB_{m-1}O_{3m} // *Prog. Sol. St. Chem.* – 2008. – **36**, No 4. – P. 253–387.
2. *Titov Y. A., Slobodyanik N. S., Kraevskaya Ya. A. et al.* Synthesis of three-layered titanates BaLn₂Ti₃O₁₀ in systems with coprecipitated hydroxocarbonates // *Theoretical and Experimental Chem.* – 2007. – **43**, No 6. – P. 380–384.
3. *Герман М., Ковба Л., Штурм К.* Рентгенографическое исследование фаз со слоистой перовскитоподобной структурой // *Журн. неорган. химии.* – 1984. – **29**, № 9. – С. 2201–2205.
4. *Olsen A., Roth R.* Crystal structure determination of BaNd₂Ti₃O₁₀ using high-resolution electron microscopy // *J. Sol. Stat. Chem.* – 1985. – **60**, No 3. – P. 347–357.
5. *Kuang X., Liao F., Tian S., Jing X.* A powder X-ray diffraction refinement of the BaNd₂Ti₃O₁₀ structure // *Mat. Res. Bull.* – 2002. – **37**, No 10. – P. 1755–1761.
6. *Powder Diffraction File 2003.* – PDF – **2**, Database Sets 1–89.
7. *Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я. та ін.* Кристалічна структура BaLa₂Ti₃O₁₀ // *Доп. НАН України.* – 2008. – № 6. – С. 143–148.
8. *Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я. та ін.* Кристалічна структура BaPr₂Ti₃O₁₀ // *Там само.* – 2008. – № 2. – С. 150–156.
9. *Марків В. Я., Білявіна Н. М.* Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // *Тез. доп. Другої міжнар. конф. “Конструкційні та функціональні матеріали”.* – Львів, 1997. – С. 260–261.
10. *Леонов А. П., Стефанович С. Ю.* Развитие метода ГВГ для выявления и изучения нецентросимметричных фаз на поликристаллических образцах // *Получение и применение сегнетоматериалов в народном хозяйстве.* – Москва: МДНТП, 1984. – С. 21–36.
11. *Brown I. D., Altermatt D.* Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database // *Acta Cryst.* – 1985. – **B41**, No 4. – P. 244–247.
12. *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.

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

Crystal structure of $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

The crystal slab perovskite-like structure of individual compounds $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, synthesized by the heating of co-precipitated hydroxycarbonates, has been determined by X-ray powder diffraction, and structural peculiarities of $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (Ln = La, Sm) are analyzed.