

Ю.О.Тітов, М.С.Слободяник, В.В.Полубінський

ІЗОВАЛЕНТНЕ ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ СКАНДІЮ У ДВОШАРОВИХ СКАНДАТАХ РУДДЛЕСДЕНА–ПОППЕРА  $A^{II}Ln_2Sc_2O_7$  ( $A^{II} = Ba, Sr$ )

Встановлено границі областей фаз із двошаровою перовскітоподібною структурою в системах типу  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) і  $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$  та визначено необхідні геометричні критерії реалізації представників сімейства сполук Руддлесдена–Поппера загального складу  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$ .

**ВСТУП.** Серед відомих шаруватих оксидних сполук значний інтерес становлять представники сімейства сполук Руддлесдена–Поппера типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ , яким притаманний широкий діапазон фізико-хімічних властивостей (надпровідність, значний магнітоопір, сегнетоелектричні властивості, каталітична активність, іонообмінні і діелектричні властивості та ряд інших) [1–3].

На сьогодні встановлено існування та визначено кристалічну структуру ряду сполук сімейства Руддлесдена–Поппера загального складу  $A^{II}Ln_2B^{III}O_7$  ( $A^{II} = Sr, Ba, B^{III} = Al, Fe, Mn, Co, Sc, In$ ) із двошаровою перовскітоподібною структурою [1–7]. Проте відомості про можливість синтезу змішаних сполук та фаз типу  $A^{II}Ln_2B^{III}O_7$ , у двошарових перовскітоподібних блоках яких одночасно знаходяться різнотипні атоми, в літературі відсутні. Особливий інтерес становить одержання змішаних фаз  $A^{II}Ln_2B^{III}O_7$  із суттєвою розмірною невідповідністю А- і В-підградек їх шаруваті перовскітоподібної структури (ШПС), оскільки властивості оксидних функціональних матеріалів значною мірою обумовлені деформацією їх кристалічних ґраток.

Мета даної роботи — дослідження можливості і умов ізовалентного заміщення атомів скандію на атоми індію у двошарових скандатах Руддлесдена–Поппера  $A^{II}Ln_2Sc_2O_7$  ( $A^{II} = Ba, Sr, Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ).

**ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.** Одержання нових скандатоіндатів  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$  проводилося шляхом спільної кристалізації (випарювання при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів ацетату барію (нітрату стронцію) та нітратів РЗЕ, скандію й індію з наступною термообробкою одержаного продукту на газовому пальнику для видален-

ня основної маси оксидів азоту. Отриману таким чином шихту запресовували в диски і піддавали послідовному прожарюванню при 870 та 1570 К протягом 2 год при кожній температурі з пертиранням та перепресовкою зразків після першої стадії термообробки. Як вихідні у роботі використані ацетат барію та нітрати РЗЕ, стронцію, скандію і індію марок х.ч. Рентгенографічні дослідження виконані на приладі ДРОН-3 на мідному фільтрованому випромінюванні.

Результати рентгенофазового аналізу одержаних термообробкою спільнозакристалізованих солей зразків валового складу  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  показали утворення в досліджуваних системах як неперервних ( $Ln = La-Nd$ ), так і обмежених ( $Ln = Sm-Gd$ ) рядів фаз із двошаровою перовскітоподібною структурою (таблиця).

Індексування дифрактограм шаруватих фаз  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  показало належність їх кристалічних структур до тетрагональної сингонії. Аналіз систематичних погасань відбиттів на дифрактограмах  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$ , а також належність структур  $BaLn_2Sc_2O_7$  та  $BaLn_2In_2O_7$  до центросиметричної просторової групи  $P4_2/mnm$  [4, 5] дозволив вибрати для шаруваті структури фаз  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  просторову групу  $P4_2/mnm$ .

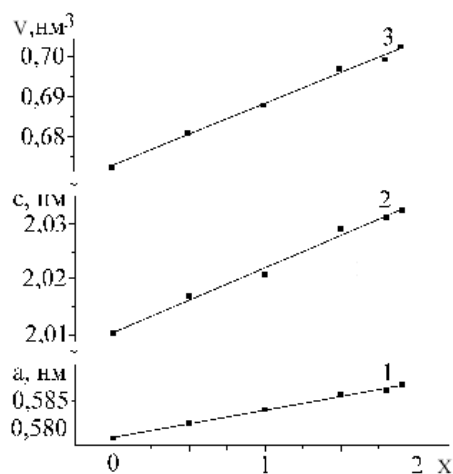
Хід залежностей періодів кристалічної ґратки та об'ємів елементарних комірок двошарових фаз  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  від ступеня заміщення атомів скандію у В-позиції їх шаруваті структури відповідає закону Вегарда (рисунок), що дозволяє розглядати їх як ряди твердих розчинів.

Під час руйнування двошарової ШПС фаз  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  ( $Ln = Sm-Gd$ ) відбувається утворення фази типу  $Ln(In,Sc)O_3$  зі структурою ромбічно деформованого перовскіту та фази  $BaLn(In,Sc)O_4$  зі структурою типу  $CaFe_2O_4$ , а кін-

Протяжність рядів двошарових скандатоіндатів Руддлсдена–Поппера типу  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$  та відповідні значення середніх кристалічних іонних радіусів В-позиції ( $\bar{R}_{B_{IV}}$ ) і співвідношення  $R_{Ln_{IX}}/\bar{R}_{B_{IV}}$  для фаз із ШПС

Ln	Інтервал значень $x$	$\bar{R}_{B_{IV}}$ , нм	$R_{Ln_{IX}}/\bar{R}_{B_{IV}}$
$BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$			
La	$0 \leq x \leq 2$	$0.0885 \leq \bar{R}_{B_{IV}} \leq 0.094$	$1.442 \leq R_{Ln_{IX}}/\bar{R}_{B_{IV}} \leq 1.532$
Pr	$0 \leq x \leq 2$	$0.0885 \leq \bar{R}_{B_{IV}} \leq 0.094$	$1.403 \leq R_{Ln_{IX}}/\bar{R}_{B_{IV}} \leq 1.490$
Nd	$0 \leq x \leq 2$	$0.0885 \leq \bar{R}_{B_{IV}} \leq 0.094$	$1.386 \leq R_{Ln_{IX}}/\bar{R}_{B_{IV}} \leq 1.472$
Sm	$0 \leq x < (1.8-1.9)$	$0.0885 \leq \bar{R}_{B_{IV}} < (0.0935-0.0937)$	$(1.357-1.361) \leq R_{Ln_{IX}}/\bar{R}_{B_{IV}} < 1.437$
Eu	$0 \leq x < (1.3-1.4)$	$0.0885 \leq \bar{R}_{B_{IV}} < (0.0921-0.0924)$	$(1.364-1.368) \leq R_{Ln_{IX}}/\bar{R}_{B_{IV}} < 1.424$
Gd	$0 \leq x < (0.6-0.7)$	$0.0885 \leq \bar{R}_{B_{IV}} < (0.0902-0.0904)$	$(1.379-1.382) \leq R_{Ln_{IX}}/\bar{R}_{B_{IV}} < 1.409$
$SrLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$			
La	$0 \leq x < (0.4-0.5)$	$0.0885 \leq \bar{R}_{B_{IV}} \leq (0.0896-0.0899)$	$(1.508-1.513) \leq R_{Ln_{IX}}/\bar{R}_{B_{IV}} \leq 1.532$

Примітки. У дужках — інтервал значень  $x$ , в якому за даними РФА знаходиться межа ізоморфного заміщення; використана система кристалічних іонних радіусів [8].



Залежності періодів  $a$  (1),  $c$  (2) та об'єму  $V$  (3) кристалічної ґратки фаз  $BaSm_2Sc_{2-x}In_xO_7$  із ШПС від складу (значення  $x$ ).

цевими продуктами повного заміщення атомів скандію на атоми індію в двошаровій ШПС  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  ( $Ln = Sm-Gd$ ) є, відповідно, ромбічний перовскіт  $LnInO_3$  та  $BaLnInO_4$  (структурний тип  $CaFe_2O_4$ ).

Область існування двошарової ШПС у системі  $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$  (таблиця) виявилася обмеженою і набагато вузькою, ніж в аналогічній барійвмісній системі. Вірогідною причиною цього є геометричний фактор (зменшення відповідності розмірів іона  $Sr^{2+}$  розмірам кубооктаед-

ричних порожнин перовскітоподібного блоку при входженні в нього великих іонів  $In^{3+}$ ), який також унеможливує існування двошарових Sr-вмісних індатів  $SrLn_2In_2O_7$  [7].

При значеннях  $x \geq 0.5$  руйнування двошарової ШПС  $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$  супроводжується появою додаткових неідентифікованих X-фаз(и), а при більших ступенях заміщення ( $x > 0.7$ ) відбувається повне руйнування міжшарових границь у двовимірній ШПС з утворенням фази на основі  $LaInO_3$  з тривимірною структурою ромбічно деформованого перовскіту.

Величини меж ізоморфного заміщення, інтервали значень середнього кристалічного іонного радіусу атомів В-позиції  $\bar{R}_{B_{VI}}$  та відповідні інтервали співвідношень  $R_{Ln_{IX}}/\bar{R}_{B_{VI}}$  для фаз  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$  із ШПС, які наведені в таблиці, визначені за результатами рентгенофазового аналізу. На жаль, уточнити величини меж заміщення із залежностей  $V_{ел.ком} = f(x)$  нам не вдалося внаслідок недостатньо значної зміни величин періодів кристалічної ґратки фаз із ШПС у однофазних областях, тому в таблиці наведено не дискретне значення  $x$ , а інтервал значень  $x$ , в якому знаходиться межа ізоморфного заміщення.

Як показано в роботах [4–6], морфотропний перехід ШПС у рядах двошарових сполук типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  відбувається відповідно на  $BaTb_2Sc_2O_7$ ,  $BaSm_2In_2O_7$  та  $SrDy_2Sc_2O_7$  і однозначно залежить від розмірів атомів РЗЕ. У зв'язку з

цим можна було чекати, що протяжність областей скандатоіндатів  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$  також буде в основному визначатися розмірами атомів в їх ШПС.

Дійсно, максимальний ступінь заміщення атомів Sc в обмежених твердих розчинах  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  ( $Ln = Sm-Gd$ ) із шаруватою структурою визначається співвідношенням іонних радіусів атома РЗЕ і середнього іонного радіуса атомів В-позиції. Він зменшується з ростом порядкового номера Ln, а мінімальні значення співвідношення  $R_{LnIX}/\bar{R}_{BIV}$  для шаруватих фаз  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  дуже близькі і лежать в інтервалі 1.36—1.38 (таблиця).

Враховуючи близькість більшості основних характеристик (природа хімічного зв'язку, потенціал іонізації, поляризаційні властивості) атомів РЗЕ, можна припустити, що однією із найбільш вірогідних причин обмеженості твердих розчинів  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  ( $Ln = Sm-Gd$ ) є, очевидно, наростаюча зі зменшенням розміру атома РЗЕ та збільшенням вмісту великих атомів індію невідповідність розмірів поліедрів  $LnO_9$  та  $InO_6$ .

Особливості структури типу  $CaFe_2O_4$  ( $AB_2O_4$ ) (наявність тривимірного каркасу утвореного подвійними рутилоподібними ланцюжками з октаедрів  $BO_6$ , в каналах якого розміщені великі іони типу А [9]), а також наявність сполук  $BaLn_2O_4$  ( $Ln = La-Er$ ) зі структурою типу  $CaFe_2O_4$  дають підстави для твердження, що ще однією причиною руйнування ШПС у скандатоіндатах  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  є, очевидно, поступове наближення розміру іона  $Ln^{3+}$  до розмірів іонів  $In^{3+}$  та  $Sc^{3+}$  (для пари  $Sm-In \Delta R = 17\%$ ), у результаті чого стає можливим їх ізоморфна сумісність в оксигенооктаедричних В-позиціях структури типу  $CaFe_2O_4$ . Це заважає утворенню ШПС і приводить до утворення (починаючи з  $Ln = Sm$ ) фаз складу  $BaSm(In,Sc)O_4$  зі структурою типу  $CaFe_2O_4$ .

Більші за  $Sm^{3+}$  іони РЗЕ не можуть знаходитись разом із іонами  $In^{3+}$  та  $Sc^{3+}$  у В-позиціях структури типу  $CaFe_2O_4$ , тому при  $Ln = La, Pr, Nd$  замість фаз  $BaLn(In,Sc)O_4$  ( $AB_2O_4$ ) утворюються неперервні ряди фаз  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  із ШПС, в якій катіони  $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  та  $Nd^{3+}$  розміщуються виключно у позиціях типу А (поліедр  $LnO_9$ ).

Отримані в цій роботі дані про положення границь морфотропних переходів у гомологічних рядах двошарових скандатоіндатів Руд-

длесдена–Поппера типу  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$  дали змогу вперше визначити необхідні геометричні критерії існування скандатоіндатів  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$  із ШПС у вигляді наступних співвідношень:

$$(1.36—1.38) \leq R_{LnIX}/\bar{R}_{BIV} \leq 1.532 \quad (A^{II} = Ba);$$

$$(1.508—1.513) \leq R_{LnIX}/\bar{R}_{BIV} \leq 1.532 \quad (A^{II} = Sr),$$

де  $R_{LnIX}$  — кристалічний іонний радіус атомів типів РЗЕ з координаційним числом 9;  $\bar{R}_{BIV}$  — середній кристалічний іонний радіус атомів скандію та індію в В-позиції ШПС з координаційним числом 6.

Результати наших досліджень вказують на неможливість одержання індивідуальних індатів  $BaLn_2In_2O_7$  при ( $Ln = Sm-Lu$ ), оскільки для них величини співвідношень  $R_{LnIX}/\bar{R}_{BIV}$  менше найменших можливих значень  $R_{LnIX}/\bar{R}_{BIV}$  для  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  (1.36—1.38). Слід відзначити, що наведені вище геометричні критерії існування  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$  є необхідними, але недостатніми, оскільки декілька зразків загального складу  $A^{II}Ln_nB^{III}_nO_{3n+1}$ , які їм задовольняють, є неодноразними.

**ВИСНОВКИ.** Таким чином, у даній роботі вперше визначені умови ізовалентного заміщення атомів скандію на атоми індію у двошарових скандатах Руддлесдена–Поппера типу  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$  ( $A^{II} = Sr, Ba, Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ). Встановлені на підставі одержаних даних геометричні критерії існування скандатоіндатів  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$  підвищують надійність прогнозування нових сполук і фаз Руддлесдена–Поппера типу  $A^{II}Ln_nB^{III}_nO_{3n+1}$  і представляють безсумнівний інтерес для вирішення задачі цілеспрямованого пошуку та синтезу нових функціональних матеріалів на їх основі.

**РЕЗЮМЕ.** Установлены границы областей фаз с двухслойной перовскитоподобной структурой в системах типа  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) и  $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$  и определены необходимые геометрические критерии реализации представителей семейства соединений Руддлесдена–Поппера общего состава  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$ .

**SUMMARY.** Borders of areas of phases with two-layer perovskite-like structure in the systems type  $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) and  $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$  are established and necessary geometrical criteria

of realization of the representatives of Ruddlesden–Popper family compounds with  $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$  general composition are determined.

ЛІТЕРАТУРА

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
2. Schaak R.E., Mallouk T.E. // Chemistry of Materials. -2002. -**14**, № 4. -Р. 1455—1471.
3. Ковба Л.М., Лыкова Л.Н., Герман М., Антипов Е.В. // Журн. общ. химии. -1986. -**56**, № 5. -С. 1006—1014.
4. Тітов Ю. О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. та ін. // Доп. НАН України. -2009. -№ 5. -С. 172—178.
5. Тітов Ю. О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. та ін. // Там же. -2010. -№ 1. -С. 148—154.
6. Тітов Ю. О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. та ін. // Там же. -2009. -№ 3. -С. 155—161.
7. Краєвська Я.А. Дис. ... канд. хім. наук. -Київ, 2010.
8. Shannon R.D. // Acta Crystallographica. -1976. -**A32**, № 5. -Р. 751—767.
9. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. -М.: Мир, 1987. -Т. 2. -С. 321—323.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 01.10.2013