

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.04.070>

УДК 548.312.3

**Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник,
А.А. Бабарик, М.В. Тимошенко**

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

E-mail: tit@univ.kiev.ua

Вплив складу на будову шаруватої перовськітоподібної структури індатів $A^{II}LnInO_4$

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником

Термообробкою спільно закристалізованих нітратів синтезовано фазу $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaInO_4$ і методом рентгенівської дифракції порошку визначено її шарувату перовськітоподібну структуру (ШПС). Установлено ізоструктурність $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaInO_4$ і $SrLaInO_4$ (пр.гр. $Pbca$). Виявлено вплив складу на будову ШПС одношарових індатів $A^{II}LnInO_4$. Показано, що заміщення атомів А-позиції в структурі $A^{II}LnInO_4$ на менші атоми збільшує ступінь деформації міжблочних поліедрів (A^{II}, Ln) O_6 , що призводить до дестабілізації їх ШПС.

Ключові слова: *індати $A^{II}LnInO_4$, шарувата перовськітоподібна структура, порошкова рентгенівська дифракція.*

Сполуки загального складу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) мають комплекс практично важливих фізико-хімічних властивостей, таких як фотокаталіз, іонообмінні властивості, надпровідність та ін. [1, 2]. Підвищений інтерес до одношарових індатів $A^{II}LnInO_4$ обумовлений наявністю у них іонопровідних властивостей [3, 4] та перспективою їх застосування як твердих електролітів. Проте до цього часу для індатів $A^{II}LnInO_4$ залишаються нез'ясованими взаємозв'язки склад – будова ШПС, без знання яких неможливий синтез нових матеріалів на їх основі.

Одним із основних факторів, які визначають можливість існування шаруватих сполук $A^{II}LnB^{III}O_4$ є геометричний фактор, зокрема відповідність розмірів катіонів A^{2+} та Ln^{3+} величині пустот в ШПС. Так, існують алюмінати $A^{II}LnAlO_4$ ($A^{II} = Ca, Sr$) [5] і галати $A^{II}LnGaO_4$ ($A^{II} = Ca, Sr$) [6], а відсутність $BaLnB^{III}O_4$ ($B^{III} = Al, Ga$) обумовлена малими розмірами як октаедрів $Al(Ga)O_6$, так і пустот між ними, що унеможливує розміщення в них великих катіонів Ba^{2+} .

Проте дією цього фактору неможливо пояснити утворення $A^{II}LnInO_4$ ($A^{II} = Ba, Sr$) [7] та відсутність $CaLnInO_4$, оскільки розміри пустот в ШПС $A^{II}LnInO_4$ перевищують розміри катіона Ca^{2+} . Можна припустити, що в даному випадку на стабільність індатів $A^{II}LnInO_4$ впливають інші фактори, зокрема особливості будови їх ШПС.

© Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, А.А. Бабарик, М.В. Тимошенко, 2017

Мета даної роботи – визначення характеру впливу типу лужноземельного металу на будову шаруватої перовськітоподібної структури індатів $A^{II}LaInO_4$.

Для вирішення поставленої задачі нами було проведено визначення ШПС фази $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaInO_4$ з ізовалентним заміщенням атомів стронцію на атоми кальцію та ступенем заміщення ($x = 0,3$), близьким до максимально можливого в даній системі ($x \approx 0,4$ [8]).

Синтез зразків $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaInO_4$ проведено термообробкою шихти спільно закристалізованих нітратів за методикою, описаною в [7, 8]. Як вихідні використані водні розчини $Sr(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $La(NO_3)_3$ та $In(NO_3)_3$ марок “хч”.

Кристалічна структура $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaInO_4$ визначена методом Рітвельда. Рентгенівські дифракційні спектри полікристалічних зразків записано на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 у дискретному режимі (крок сканування $0,02^\circ$, експозиція в точці 5 с, кути $2\theta = 20-85^\circ$) на мідному фільтрованому (дуговий графітовий монохроматор перед лічильником) CuK_α випромінюванні. Початкова обробка дифрактограм, а також структурні розрахунки про-

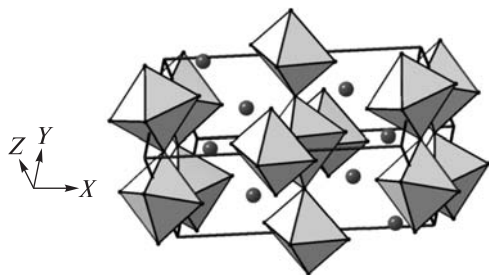


Рис. 1. Кристалічна структура $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaInO_4$ у вигляді октаєдрів InO_6 та атомів Sr, Ca, La (кружечки)

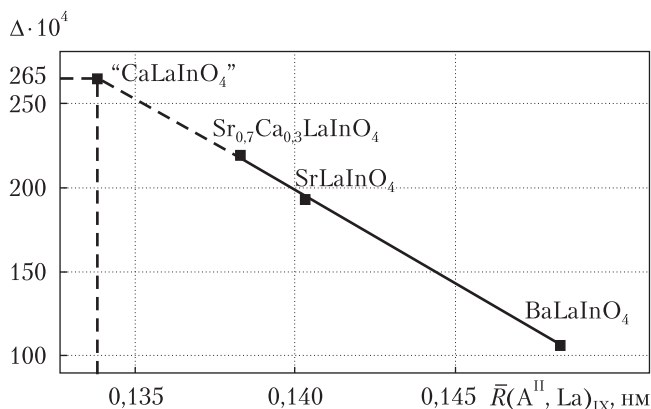


Рис. 2. Залежність ступеня деформації (Δ) полієдрів $(A^{II}, La)O_9$ в ШПС $A^{II}LaInO_4$ від середнього кристалічного іонного радіуса атомів А-позиції ШПС $\bar{R}(A^{II}, Ln)_{IX}$. У роботі використана система кристалічних іонних радіусів [10]

Таблиця 1. Структурні дані $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaInO_4$

Позиція	Атом	Заповнення	X	Y	Z
8c	Sr	0,35	0,1470(2)	0,9893(3)	0,9641(3)
8c	Ca	0,15	0,1470(2)	0,9893(3)	0,9641(3)
8c	La	0,5	0,1470(2)	0,9893(3)	0,9641(3)
4b	In	1	0,5	0	0
8c	O1	1	0,014(2)	0,197(3)	0,205(3)
8c	O2	1	0,332(3)	0,093(2)	0,016(2)
Просторова група			<i>Pbca</i> (№ 61)		
Періоди елементарної комірки, нм			$a = 1,2514(2)$; $b = 0,5861(2)$; $c = 0,5856(1)$		
Незалежні відбиття			134		
Загальний ізотропний В фактор, нм ²			$0,56(3) \cdot 10^{-2}$		
Фактор недостовірності			$R_I = 0,045$		

Таблиця 2. Міжагомі відстані (нм) та ступінь деформації (Δ) полієдрів (A^{II}, Ln) O_9 і InO_6 в кристалічних структурах $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaInO}_4$, SrLaInO_4 , SrLaInO_4 та BaLaInO_4 [17]

$\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaInO}_4$		SrLaInO_4		BaLaInO_4		Відстані	$\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaInO}_4$	SrLaInO_4	BaLaInO_4
Відстані	d, нм	Відстані	d, нм	Відстані	d, нм				
(Sr,Ca,La) – O2	0,236(2)	(Sr,La) – O2	0,238(2)*	(Ba,La) – O1	0,232(2)	In – O1	0,208(1)		0,214(1)
– O2	0,241(2)*	– O2	0,252(1)	– O2	0,243(1)*	– O1	0,208(1)		0,214(2)
– O2	0,250(1)	– O2	0,252(2)	– O1	0,269(2)	– O1	0,216(2)		0,214(2)
– O1	0,250(1)	– O1	0,254(2)	– O2	0,285(1)	– O1	0,216(2)		0,214(1)
– O1	0,268(1)	– O1	0,262(1)	– O2	0,294(2)	– O2	0,223(2)		0,219(1)
– O1	0,291(3)	– O1	0,282(1)	– O1	0,300(2)	– O2	0,223(2)		0,219(2)
– O1	0,328(2)	– O1	0,320(3)	– O2	0,301(2)				
– O2	0,328(2)	– O2	0,339(2)	– O2	0,310(3)				
– O2	0,356(3)	– O2	0,347(3)	– O1	0,326(3)				
Середня відстань (Sr,Ca,La) – O	0,283	Середня відстань (Sr,La) – O	0,283	Середня відстань (Ba,La) – O	0,284	Середня відстань In – O	0,216		0,216
$\Delta(\text{Sr,Ca,La})O_9$	$219 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(\text{Sr,La})O_9$	$192 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(\text{Ba,La})O_9$	$106 \cdot 10^{-4}$	ΔInO_6	$8 \cdot 10^{-4}$		$1 \cdot 10^{-4}$

Примітка. Розрахунок ступеня деформації октаєдрів MeO_n у кристалічній структурі проведено 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) [10]; * – міжблочна відстань.

ведено з використанням апаратно-програмного комплексу [9].

Індексування дифрактограми $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaInO}_4$ показало належність його ШПС до ромбічної сингонії. На дифрактограмі присутні відбиття з такими типами індексів: hkl – будь-які, $0kl$ з $k = 2n$, $h0l$ з $l = 2n$, $hk0$ з $h = 2n$, $h00$, $0k0$, $00l$ з $h, k, l = 2n$, які відповідають центросиметричній просторовій групі $Pbca$.

Початкову оцінку координат атомів для вихідної моделі структури $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaInO}_4$ проведено за відомими структурними даними для SrLaInO_4 (пр.гр. $Pbca$) [7]. Результати уточнення моделі наведено у табл. 1 та на рис. 1. Визначений при розрахунку структури склад фази в межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

Основними структурними одиницями ШПС $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaInO}_4$ є двовимірні (нескінченні в напрямках осей Y і Z) перовськітоподібні блоки завтовшки в один шар з'єднаних вершинами октаєдрів InO_6 (див. рис. 1). Сусідні блоки зсунуті один відносно одного на половину ребра перовськітового куба, розділені міжблочним шаром з полієдрів $(\text{Sr,Ca,La})O_9$ і утримуються разом за допомогою зв'язків $-\text{O}-(\text{Sr,Ca,La})-\text{O}-$.

В одношаровій ШПС $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaInO}_4$ катіони Sr, Ca та La статистично розподілені в позиції 8c на границі перовськітоподібного блока. З дев'яти атомів оксигену полієдра $(\text{Sr,Ca,La})O_9$ вісім атомів (чотири O(1) та чотири O(2)) належать до того ж блока, що і атоми (Sr,Ca,La), а дев'ятий атом оксигену

(O(2)) є аксіальним атомом октаедра InO_6 сусіднього перовськітоподібного блока. Міжблочний поліедр $(Sr,Ca,La)O_9$ в ШПС $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaInO_4$ досить сильно деформований (величина його ступеня деформації становить $219 \cdot 10^{-4}$).

Аналіз кристалографічних характеристик фази $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaInO_4$ зі ступенем заміщення атомів стронцію, близьким до максимально можливого, та відомих одношарових індатів $BaLaInO_4$ і $SrLaInO_4$ (див. табл. 1) показав, що зменшення розмірів атомів лужноземельних металів в А-позиції ШПС індатів $A^{II}LaInO_4$ супроводжується значним лінійним зростанням ступеня деформації поліедрів $(A^{II}, La)O_9$. Як видно з рис. 2, екстрапольоване значення $\Delta(Ca, La)O_9$ для гіпотетичного індату “ $CaLaInO_4$ ” буде становити $\sim 265 \cdot 10^{-4}$, що перевищує такі значення для відомих сполук $A^{II}_2VO_4$ з одношаровою ШПС.

Слід відзначити, що аналогічне зростання ступеня деформації міжблочних поліедрів $(Sr, Ln)O_9$ було зафіксовано нами раніше в ряду одношарових індатів $SrLnInO_4$ при зменшенні розміру атома РЗЕ ($\Delta(Sr, La)O_9 = 192 \cdot 10^{-4}$, $\Delta(Sr, Pr)O_9 = 249 \cdot 10^{-4}$ [7]) і є однією з головних причин руйнації ШПС в цьому ряду індатів при $Ln = Nd$.

Одержані нами результати дають підставу для висновку, що на відміну від алюмінатів та галатів $A^{II}LnV^{III}O_4$ основним фактором, який обмежує утворення індатів лужноземельних металів та РЗЕ $A^{II}LnInO_4$, є збільшення ступеня деформації поліедрів $(A^{II}, Ln)O_9$ при зменшенні розміру атомів А-позиції ШПС.

Характер залежності $\Delta(A^{II}, Ln)O_9 = f(\bar{R}(A^{II}, Ln))_{IX}$ вказує на можливість контрольованого регулювання ступеня деформації поліедрів $(A^{II}, Ln)O_9$ в ШПС індатів $A^{II}LnInO_4$ шляхом ізовалентного заміщення атомів А-позиції ШПС, що, безсумнівно, дозволить впливати на їх властивості, які для значної частини оксидних функціональних матеріалів обумовлені саме деформацією кристалічної структури.

Таким чином, нами синтезована одношарова фаза $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaInO_4$ та визначена її ШПС. На підставі результатів аналізу особливостей будови ШПС індатів $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaInO_4$, $SrLnInO_4$ та $BaLaInO_4$ встановлено закономірності впливу розмірів атомів в А-позиції одношарової ШПС індатів $A^{II}LnInO_4$ на ступінь деформації міжблочних поліедрів $(A^{II}, Ln)O_9$ та на положення границі області існування індатів $A^{II}LnInO_4$ з ШПС, що полегшує цілеспрямований пошук і синтез нових матеріалів на їх основі.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 231 с.
2. Schaak R.E., Mallouk T.E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions. *Chem. Mater.* 2002. **14**, No 4. P. 1455–1471.
3. Kato S., Ogasawara M., Sugai M., Nakata S. Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite $La_{1-x}Sr_{1+x}InO_{4-z}$. *Solid State Ionics.* 2002. **149**, No 1–2. P. 53–57.
4. Zhen Y.S., Goodenough J.B. Oxygen – ion conductivity in $Ba_8In_6O_{17}$. *Mat. Res. Bull.* 1990. **25**, No 6. P. 785–790.
5. Смирнов Ю.Е., Зверева И.А. Распределение катионов и межатомные взаимодействия в оксидах с гетеровалентным изоморфизмом атомов. III. Сложные алюминаты $LaCaAlO_4$ ($Ln = Y, La, Nd, Gd, Ho, Er, Yb$). *Журн. общей химии.* 2001. **71**, № 6. С. 901–908.
6. Василечко Л.О., Федорчук А.А., Савицкий Д.И., Матковский А.О., Узбиский С.Б. Кристаллическая структура $LaCaGaO_4$ и $NdSrGaO_4$. *Неорганические материалы.* 1995. **31**, № 9. С. 1234–1237.
7. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Краєвська Я.А. Синтез і кристалічна структура $BaLaInO_4$ та $SrLnInO_4$ ($Ln = La, Pr$). *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2009. № 10. С. 160–166.

8. Титов Ю.О., Слободяник М.С., Краєвська Я.А., Чумак В.В. Ізовалентне заміщення атомів А-позиції в шаруватій структурі $MeLn_nB^{III}_nO_{3n+1}$ (Me = Ba, Sr, B^{III} = Sc, In). *Укр. хим. журн.* 2016. **82**, № 2. С. 67–70.
9. Марків В.Я., Белявіна Н.М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами. КФМ-97: Тези доп. Другої міжнар. конф. (14–16 жовт. 1997). Львів: Вид-во наук. тов-ва ім. Т.Г. Шевченка, 1997. С. 260–261.
10. 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.

Надійшло до редакції 11.10.2016

REFERENCES

1. Alexandrov, K. S. & Beznosikov, B. V. (2004). Perovskites. The present and future. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN (in Russian).
2. Schaak, R. E. & Mallouk, T. E. (2002). Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions. *Chem. Mater.*, 14, No. 4, pp. 1455-1471.
3. Kato, S., Ogasawara, M., Sugai, M. & Nakata, S. Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite $La_{1-x}Sr_{1+x}InO_{4-d}$. *Solid State Ionics*, 149, No. 1-2, pp. 53-57.
4. Zhen, Y. S., Goodenough, J. B. (1990). Oxygen – ion conductivity in $Ba_8In_6O_{17}$. *Mat. Res. Bull.*, 25, No. 6, pp. 785-790.
5. Smirnov, Yu. E. & Zvereva, I. A. (2001). Cation distribution and interatomic interactions in oxides with heterovalent isomorphism. III. Complex aluminates $LaCaAlO_4$ (Ln = Y, La, Nd, Gd, Ho, Er, Yb). *Zhurn. obshchei khimii*, 71, No. 6, pp. 901-908 (in Russian).
6. Vasilechko, L. O., Fedorchuk, A. A., Savitskiy, D. I., Matkovskiy, A. O. & Ubizskiy, S. B. (1995). Crystal structure $LaCaGaO_4$ and $NdSrGaO_4$. *Neorganicheskie materialy*, 31, No. 9, pp. 1234-1237 (in Russian).
7. Titov, Yu. A., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S., & Krayevska, Ya. A. (2009). Synthesis and crystal structure of $BaLaInO_4$ and $SrLnInO_4$ (Ln – La, Pr). *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 10, pp. 160-166 (in Ukrainian).
8. Titov, Yu. A., Slobodyanik, N. S., Krayevskaya, Ya. A. & Chumak, V. V. (2016). Isovalent substitution of A-position atoms in layer structure of $MeLn_nB^{III}_nO_{3n+1}$ (Me = Ba, Sr, B^{III} = Sc, In). *Ukr. khim. zhurn.*, 82, No. 2, pp. 67-70 (in Ukrainian).
9. Markiv, V. Ya. & Belyavina, N. M. (1997, October). Hardware and software system for the study of polycrystalline materials for their diffraction spectra. *Proceedings of the 2nd International Conference “KFM-97”*, (pp. 260-261), Lviv: Vyd-vo nauk. tov-va im. T. G. Shevchenka (in Ukrainian).
10. Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halogenides. *Acta Crystallogr.*, A32, No. 5, pp. 751-767.

Received 11.10.2016

Ю.А. Титов, Н.Н. Белявина, Н.С. Слободяник, А.А. Бабарик, М.В. Тимошенко

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
E-mail: tit@univ.kiev.ua

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА СТРОЕНИЕ СЛОИСТОЙ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРЫ ИНДАТОВ $A^{II}LaInO_4$

Термообработкой совместно закристаллизованных нитратов синтезирована фаза $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaInO_4$ и методом рентгеновской дифракции порошка определена ее слоистая перовскитоподобная структура (СПС). Установлена изоструктурность $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaInO_4$ и $SrLaInO_4$ (пр.гр. *Pbca*). Обнаружено влияние состава на строение СПС однослойных индатов $A^{II}LnInO_4$. Показано, что замещение атомов А-позиции в структуре $A^{II}LnInO_4$ на меньшие атомы увеличивает степень деформации межблочных полиэдров $(A^{II}, Ln)O_9$, что приводит к дестабилизации их СПС.

Ключевые слова: индаты $A^{II}LnInO_4$, слоистая перовскитоподобная структура, порошковая рентгеновская дифракция.

Yu.A. Titov, N.M. Belyavina, M.S. Slobodyanik,
A.A. Babaryk, M.V. Timoschenko

Taras Shevchenko National University of Kiev
E-mail: tit@univ.kiev.ua

INFLUENCE OF THE COMPOSITION
ON THE ORGANIZATION OF A LAYERED PEROVSKITE-LIKE
STRUCTURE OF INDATES $A^{II}LaInO_4$

The phase $Sr_{0.7}Ca_{0.3}LaInO_4$ has been synthesized by heat treatment of co-crystallized nitrates, and its layered perovskite-like structures (LPS) has been determined by X-ray powder diffraction. It is found that $Sr_{0.7}Ca_{0.3}LaInO_4$ is isostructural to $SrLaInO_4$ (sp. gr. Pbcn). Influence of the composition on the organization of LPS mono-layered indates $A^{II}LnInO_4$ is established. It has been shown that the substitution of atoms in the A-position by smaller ones in the $A^{II}LnInO_4$ LPS results in an increase of the deformation degree of the $(A^{II}, Ln)O_9$ polyhedra, which destabilizes their LPS.

Keywords: indates $A^{II}LnInO_4$, layered perovskite-like structure, X-ray powder diffraction.