

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

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

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

Підвищений інтерес на сьогодні до сімейства шаруватих перовскітоподібних сполук і фаз Діона–Якобсона загального складу $\text{A}[\text{A}^{\text{I}}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$ (n — число шарів октаєдрів BO_6 у перовскітоподібному блоці) обумовлений наявністю у них каталітичної активності і високої іонної провідності (A — лужні метали, A^{I} — лужноземельні метали, B —Nb, Ta) [1, 2] та комплексу діелектричних властивостей (A —Ba, A^{I} —La—Sm, B —Ti) [3, 4].

Серед усіх синтезованих на даний час шаруватих титанатів типу $\text{Ba}[\text{Ln}_{n-1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}]$ ($\text{Ln} = \text{La}$ —Sm) найбільш детально досліджено кристалічну структуру $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [5, 6], яка утворена тришаровими перовскітоподібними блоками, що впорядковано чергуються з одношаровими блоками, в яких знаходяться катіони барію.

Відомі на сьогодні дані про структуру $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [7] потребують уточнення, оскільки, за даними авторів цієї роботи одна із відстаней Ti —O (0,159 нм) у структурі $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ значно коротша, ніж типові відстані Ti —O в октаєдрах TiO_6 , а величина R-фактора становить майже 10%.

Метою даної роботи авторів було визначення кристалічної структури $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.

Дослідження кристалічної структури фаз $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ проведено методом порошку на зразках, які синтезовано термообробкою сумісноосаджених гідроксикарбонатів при 1520 К. Дифракційні спектри записано в дискретному режимі (крок сканування $0,03^\circ$, експозиція в точці 5 с) на мідному фільтрованому випромінюванні. Управління процесом зйомки та збором інформації, початкова обробка дифракційних спектрів, а також структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу [8]. Вимірювання інтенсивності сигналу другої оптичної гармоніки $I_{2\omega}$ лазерного випромінювання проведено на полікристалічних зразках за методикою роботи [9] 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 самої дисперсності, що і досліджувані зразки (~ 2 мкм).

Дифракційний спектр $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ проіндексовано в ромбічній сингонії. Систематика погасань відбиттів у спектрі вказує на належність кристалічної структури $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ до таких можливих груп симетрії: центросиметричної Cmcm або до однієї із нецентросиметричних полярних груп симетрії $\text{Cmc}2_1$ і $\text{C}2\text{cm}$.

З урахуванням проведених досліджень нами було уточнено три початкові моделі структури $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$: центросиметричної (Cmcm) та дві нецентросиметричні (пр. гр. $\text{Cmc}2_1$ і $\text{C}2\text{cm}$), при побудові яких використано координати і враховано характер розподілу атомів у центросиметричній (пр. гр. Cmcm) шаруватій перовскітоподібній структурі (ШПС) $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [5, 6].

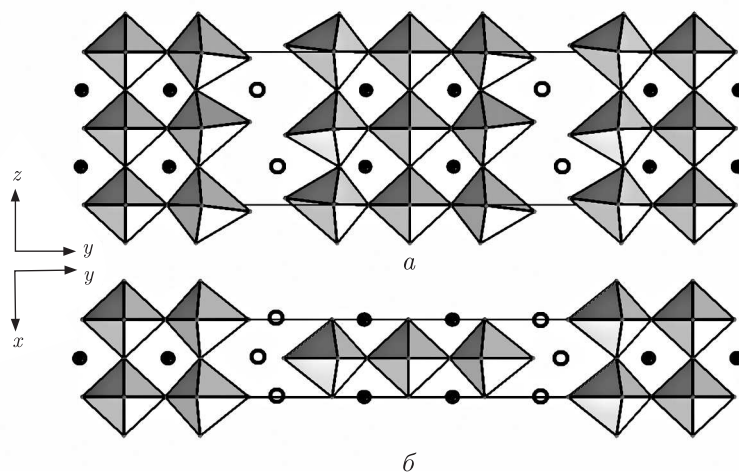


Рис. 1. Проекції структури $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (пр. гр. Smcm) на площини yz (а) і xy (б) у вигляді октаедрів TiO_6 та атомів Ba (○) й La (●)

Результати уточнення зазначених моделей структури $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ наведено в табл. 1–3 і на рис. 1. При розрахунку структури уточнений склад сполуки в межах похибки визначення відповідає експериментальному. Зіставленням одержаних результатів доведено, що для всіх трьох варіантів структури $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ величини факторів недостовірності R_w мають задовільні й близькі значення (див. табл. 1).

Вибір між центро- і нецентросиметричними просторовими групами може бути здійснений на підставі досліджень нелінійно-оптичних характеристик речовини. Так, згідно з роботою [9], інтенсивність сигналу генерації другої гармоніки лазерного випромінювання ($I_{2\omega}$) дрібнодисперсними центросиметричними речовинами на 2–3 порядки менша від значення $I_{2\omega}$ для речовин з нецентросиметричною структурою.

Результати проведеного нами тесту на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання полікристалічними зразками сполук та фаз Діона–Якобсона типу $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (див. табл. 4) показали, що з усіх досліджених індивідуальних сполук центросиметричну структуру однозначно мають лише $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ і $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, для яких величина $I_{2\omega}$ більш ніж на два порядки менша від значень $I_{2\omega}$ для нецентросиметричного шаруватого $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$.

Значення $I_{2\omega}$ для $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($0,08 I_{2\omega} \text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$) не дає змоги зробити однозначний висновок про наявність або відсутність центра симетрії у його структурі. Крім слабкої нецентросиметричності його ШПС, така величина $I_{2\omega}$ може бути обумовлена також і локальними відхиленнями від центросиметричності у центросиметричній ШПС $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, які можуть бути викликані деяким структурним розупорядкуванням іонів Ba^{2+} у La^{3+} між перовскітоподібним блоком і блоком з атомів барію та супроводжується появою диполів.

Якщо наявність генерації сигналу другої гармоніки обумовлена саме останнім фактором, то його інтенсивність повинна бути максимальною для $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ та зі збільшенням різниці у значеннях іонних радіусів атомів барію і атомів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) величина $I_{2\omega}$ повинна поступово зменшуватись. Дійсно, аналіз значень $I_{2\omega}$ сполук та фаз типу $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ показав, що зі зменшенням іонного радіуса атомів РЗЕ, які знаходяться в кубооктаедричних пустотах перовскітоподібного блока, величина інтенсивності сигналу

Таблиця 1. Кристалграфічні дані сполуки ВаLa₂Ti₃O₁₀, синтезованої термообробкою (1520 К) шихти сумісносаджених гідроксикарбонатів (Cu_{Kα}-випромінювання)

Позиція	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Заповнення
Просторова група C ₂ cm (по 63)					
4(c)	Ba	0,5	0,7676(4)	0,25	1
4(c)	La(1)	0,5	0,0768(3)	0,25	1
4(c)	La(2)	0,5	0,9217(5)	0,25	1
4(a)	Ti(1)	0,5	0,5	0	1
8(f)	Ti(2)	0,5	0,6467(4)	0,0003(4)	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(3)	0,25	1
4(c)	O(4)	0,5	0,628(3)	0,25	1
8(f)	O(5)	0,5	0,573(5)	0,009(3)	1
8(f)	O(6)	0,5	0,719(4)	-0,043(4)	1
8(f)	O(7)	0,5	0,134(2)	-0,004(3)	1
Просторова група C ₂ mc ₂ 1 (по 36)					
4(a)	Ba	0,5	0,7674(4)	0,2503(3)	1
4(a)	La(1)	0,5	0,0769(3)	0,2508(2)	1
4(a)	La(2)	0,5	0,9226(4)	0,2459(4)	1
4(a)	Ti(1)	0,5	0,5001(3)	0,0055(3)	1
4(a)	Ti(2)	0,5	0,6474(4)	0,0066(2)	1
4(a)	Ti(3)	0,5	0,3529(2)	0,0235(3)	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	0,371(2)	0,276(3)	1
4(a)	O(4)	0,5	0,628(2)	0,278(4)	1
4(a)	O(5)	0,5	0,573(4)	0,021(2)	1
4(a)	O(6)	0,5	0,428(3)	0,025(2)	1
4(a)	O(7)	0,5	0,720(3)	-0,011(3)	1
4(a)	O(8)	0,5	0,282(2)	0,033(4)	1
4(a)	O(9)	0,5	0,134(4)	-0,009(3)	1
4(a)	O(10)	0,5	0,867(4)	0	1
Просторова група C ₂ cm (по 40)					
4b	Ba	0,4758(3)	0,7668(5)	0,25	1
4b	La(1)	0,4668(3)	0,0768(4)	0,25	1
4b	La(2)	0,4548(2)	0,9225(4)	0,25	1
4a	Ti(1)	0,5	0,5	0	1
8c	Ti(2)	0,4776(2)	0,6464(3)	-0,0056(2)	1
4a	O(1)	0,515(3)	0	0	1
4b	O(2)	0,483(4)	0,5	0,25	1
4b	O(3)	0,488(2)	0,368(3)	0,25	1
4b	O(4)	0,489(3)	0,630(4)	0,25	1
8c	O(5)	0,494(4)	0,573(5)	0,007(3)	1
8c	O(6)	0,478(3)	0,716(4)	-0,030(5)	1
8c	O(7)	0,499(3)	0,131(3)	-0,019(3)	1
Просторова група		C ₂ cm		C ₂ mc ₂ 1	C ₂ cm
Періоди елементарної комірки, нм		<i>a</i> = 0,3880(1), <i>b</i> = 2,8541(7), <i>c</i> = 0,7668(2)			
Незалежні відбиття		127			
Загальний ізотропний В-фактор, нм ²		2,20(9) · 10 ⁻²	0,74(5) · 10 ⁻²	1,93(11) · 10 ⁻²	
Параметр текстури		τ = 1,55(3), вісь текстури [010]	τ = 1,55(3), вісь текстури [010]	τ = 1,57(4), вісь текстури [010]	
Фактор недостовірності		<i>R_W</i> = 0,083	<i>R_W</i> = 0,081	<i>R_W</i> = 0,072	

Таблиця 2. Деякі міжатомні відстані та ступінь деформації поліедрів MeO_n (Δ)* у кристалічній структурі $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (пр. гр. Cmcm)

Атоми	d , нм	Атоми	d , нм	Атоми	d , нм
Ba–4O(6)	0,254(4)	La(2)–2O(3)	0,234(5)	Ti(2)–2O(7)	0,197(1)
–2O(6)	0,264(3)	La(2)–2O(7)	0,247(4)	Ti(2)–O(4)	0,199(4)
–2O(7)	0,338(4)	La(2)–4O(5)	0,278(6)	Ti(2)–O(6)	0,209(3)
Ba–O _{сеп.}	0,278	La(2)–2O(1)	0,294(2)	Ti(2)–O(3)	0,203(4)
ΔBaO_8	$160 \cdot 10^{-4}$	La(2)–2O(2)	0,296(2)	Ti(2)–O(5)	0,211(3)
		La(2)–O _{ср.}	0,272	Ti(2)–O _{сеп.}	0,203
La(1)–2O(4)	0,243(5)	$\Delta\text{La}(2)\text{O}_{12}$	$72 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Ti}(2)\text{O}_6$	$8 \cdot 10^{-4}$
La(1)–2O(7)	0,254(4)				
La(1)–4O(5)	0,268(4)	Ti(1)–2O(2)	0,192(2)		
La(1)–2O(1)	0,291(2)	Ti(1)–2O(1)	0,194(2)		
La(1)–2O(2)	0,293(2)	Ti(1)–2O(5)	0,208(3)		
La(1)–O _{сеп.}	0,270	Ti(1)–O _{сеп.}	0,198		
$\Delta\text{La}(1)\text{O}_{12}$	$45 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Ti}(1)\text{O}_6$	$13 \cdot 10^{-4}$		

*Ступінь деформації поліедрів MeO_n у ШПС $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ розрахована за формулою $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$ (R_i – відстані Me–O, \bar{R} – середня відстань Me–O, n – координаційне число) [10].

Таблиця 3. Фрагмент результатів розрахунку дифракційного спектра $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання)

$d_{\text{розра.}}, \text{нм}$	$d_{\text{експ.}}, \text{нм}$	$I_{\text{розра.}}$	$I_{\text{експ.}}$	hkl	$d_{\text{розра.}}, \text{нм}$	$d_{\text{експ.}}, \text{нм}$	$I_{\text{розра.}}$	$I_{\text{експ.}}$	hkl
0,4757	0,4764	351	361	0 6 0	0,2378	0,2379	83	86	0.12.0
0,4042	0,4043	60	18	0 6 1	0,2339	0,2338	21	41	1 9 1
0,3845	0,3841	109	270	1 1 0	0,2289	0,2291	3	51	0.10.2
0,3834		184		0 0 2	0,2272	0,2267	21	543	0.12.1
0,3703	—	1	1	0 2 2	0,2267		487		1 7 2
0,3593	0,3593	13	26	1 3 0	0,2252		6		0 6 3
0,3568	—	13	1	0 8 0	0,2157	—	7	1	1.11.0
0,3437	0,3439	258	261	1 1 1	0,2129	0,2129	87	72	1 1 3
0,3377	0,3378	13	19	0 4 2	0,2083	0,2080	78	90	1 3 3
0,3253	0,3256	176	235	1 3 1	0,2078		13		0 8 3
0,3235	0,3236	71		0 8 1	0,2076		6		1.11.1
0,3209	0,3213	170	182	1 5 0	0,2068		1		1 9 2
0,2985	0,2986	922	1000	0 6 2	0,2039	0,2039	121	138	0.14.0
0,2960	0,2962	96		1 5 1	0,2021	0,2019	50	71	0.12.2
0,2854	0,2852	3	2	0.10.0	0,1999	0,1999	39	26	1 5 3
0,2811	0,2812	646	647	1 7 0	0,1970	0,1970	21	7	0.14.1
0,2715	0,2715	828	826	1 1 2	0,1940	0,1940	329	337	2 0 0
0,2675	0,2674	47	28	0.10.1	0,1922	0,1917	5	356	2 2 0
0,2639	0,2638	61	59	1 7 1	0,1917		298		0 0 4
0,2622	0,2622	16	11	1 3 2	0,1911		53		1.13.0
0,2612	0,2612	84	58	0 8 2	0,1904	0,1900	9	22	0.10.3
0,2516	—	2	1	0 2 3	0,1900		7		0 2 4
0,2461	0,2460	43	21	1 5 2	0,1891		24		1 7 3
0,2455		0		1 9 0	0,1880	—	1	1	1.11.2
0,2406	—	3	1	043	0,1872	—	1	1	240

Таблиця 4. Відносні величини інтенсивності сигналу генерації другої гармоніки лазерного випромінювання для полікристалічних сполук та фаз типу $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

Склад	$I_{2\omega}$, в. о.	Склад	$I_{2\omega}$, в. о.
$\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	8	$\text{BaLa}_{1,5}\text{Gd}_{0,5}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	2
$\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	5	$\text{BaLa}_{1,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	0,4
$\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	0,01*	$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (еталон)	100
$\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	0,3		

*Значення дещо занижено внаслідок сильного поглинання лазерного випромінювання.

генерації другої гармоніки також зменшується. Слід відзначити, що ця тенденція має місце і при ізовалентному заміщенні атомів лантану в структурі $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ на менші за розміром атоми інших РЗЕ (див. табл. 4). Зазначене вище дає підстави для висновку, що найбільш вірогідною просторовою групою ШПС $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ є центросиметрична група Smcm .

Основними структурними одиницями ШПС $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ є двовимірні (безкінечні в напрямках осей x і z) перовскітоподібні блоки, які послідовно чергуються з одношаровими блоками з катіонів барію (див. рис. 1). Перовскітоподібні блоки складаються з трьох шарів, з'єднаних вершинами деформованих (довжини зв'язків $\text{Ti}-\text{O}$ знаходяться в інтервалі 0,192(2)–0,211(3) нм) октаедрів TiO_6 і зміщені один відносно іншого блока в напрямі осі x на половину періоду a . Безпосередній зв'язок між сусідніми перовскітоподібними блоками відсутній, їх з'єднання між собою відбувається через атоми барію за допомогою зв'язків типу $-\text{O}-\text{Ba}-\text{O}-$.

Ступені деформації октаедрів TiO_6 у ромбічній ШПС $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ досить близькі як для октаедрів $\text{Ti}(1)\text{O}_6$, що знаходяться в центрі перовскітоподібного блока, так і для розташованих на краях блока октаедрів $\text{Ti}(2)\text{O}_6$ (див. табл. 2). Однак слід зазначити, що для внутрішньоблочних октаедрів $\text{Ti}(1)\text{O}_6$ середня довжина зв'язку $\text{Ti}(1)-\text{O}$ на 0,005 нм менша за середню довжину зв'язку $\text{Ti}(2)-\text{O}$ у зовнішньоблочних октаедрів TiO_6 (див. табл. 2).

Координаційний поліедр внутрішньоблочних атомів $\text{La}(1)$ і $\text{La}(2)$ є деформованим кубооктаедром. В найближче оточення (на відстанях $\leq 0,34$ нм) міжблочних атомів Ba входять 6 атомів кисню (4O6 і 2O7) одного блока і два атоми кисню (2O6) іншого блока. Подальші атоми кисню (2O3) віддалені від атома барію на 0,365 нм. На відміну від октаедрів TiO_6 , поліедри BaO_8 з'єднані між собою ребрами, а ступінь їх деформації значно перевищує таку для кубооктаедрів LnO_{12} (див. табл. 2).

1. Schaak R. E., Mallouk T. E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions // Chem. Mater. – 2002. – **14**, No 4. – P. 1455–1471.
2. Thangadurai V., Schmid-Beurmann P., Weppner W. Synthesis, structure and electrical conductivity of $\text{A}^{\text{I}}[\text{A}_2\text{B}_3\text{O}_{10}]$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Rb}, \text{Cs}$, $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$, $\text{B} = \text{Nb}, \text{Ta}$): new members of Dion-Jacobson type layered perovskites // J. Solid State Chem. – 2001. – **158**, No 2. – P. 279–289.
3. 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. Amer. Ceram. Soc. – 1984. – **67**, No 4. – P. 278–281.
4. 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 // Amer Ceram. Soc. Bull. – 1987. – **66**, No 9. – P. 1405–1410.
5. Olsen A., Roth R. S. Crystal structure determination of $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ using high-resolution electron microscopy // J. Solid State Chem. – 1985. – **60**, No 3. – P. 347–357.
6. Kuang X., Liao F., Tian S., Jing X. A powder X-ray diffraction refinement of the $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ structure // Mater. Res. Bull. – 2002. – **37**, No 10. – P. 1755–1761.
7. Герман М., Ковба Л., Штурм К. Рентгенографическое исследование фаз со слоистой перовскитоподобной структурой // Журн. неорган. химии. – 1984. – **29**, № 9. – С. 2201–2205.

8. *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.
9. *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: Изд. МДНТП, 1984. – С. 21–36.
10. *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 04.12.2007