ISSN 1025-6415

Доповіді

НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

МАТЕМАТИКА
ПРИРОДОЗНАВСТВО
ТЕХНІЧНІ НАУКИ

ГОЛОВНИЙ
РЕДАКТОР ЖУРНАЛУ
академік НАН УКРАЇНИ
П.Г. КОСТЮК

1 2 2005

УДК 548.312.3

© 2005

Ю. О. Тітов, Н. М. Бєлявіна, В. Я. Марків,
член-кореспондент НАН України **М. С. Слободяник, В. В. Чумак, В. П. Ящук**

Кристалічна структура $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ (Ln – La, Pr, Nd)

The crystal layered perovskite-like structures (LPS) of individual compounds $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ *(*Ln = La, Pr, Nd*) have been determined by X-ray powder diffraction, and the crystallochemical peculiarities of the known Fe-containing compounds and phases of the* $A_n(B,Fe)_nO_{3n+2}$ *type with LPS are analyzed.*

Підвищена увага до сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) обумовлена різноманітністю їх фізичних (сегнето-, п'єзоелектричних, електретних, магнітних, оптичних) властивостей, які проявляються в цих сполуках у різних комбінаціях [1].

Одним із факторів, які найсуттєвіше впливають на властивості зазначеного класу шаруватих сполук, є особливості будови їх ШПС. Однак, на відміну від тонкоблочних сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n \leqslant 4$ (число шарів октаедрів BO_6 у перовскітоподібному блоці), кристалохімічні особливості п'яти- і шестишарових сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з'ясовані лише для $A^{II}_5TiNb_4O_{17}$, $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ (A^{II} – Ca, Sr, Ln – La, Pr, Nd), $Sr_5Nb_5O_{17}$, $NaCa_4Nb_5O_{17}$ з $n = 5$ та $Ca_2Nd_4Ti_6O_{20}$ з $n = 6$ [1–4], а встановлені для них зв'язки склад — будова — властивість носять несистемний характер.

Мета даної роботи — визначення кристалічної структури п'ятишарових сполук $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ (Ln – La, Pr, Nd) та аналіз кристалохімічних особливостей залізовмісних сполук та фаз загального складу $A_n(B,Fe)_nO_{3n+2}$.

Визначення кристалічної структури $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ (Ln – La, Pr, Nd) проведено методом порошку на полікристалічних зразках зазначених сполук, синтезованих термообробкою (1620 K, $\tau = 2$ год) сумісноосаджених гідроксидів. Дифракційні спектри $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ записано на дифрактометрі ДРОН-3 у дискретному режимі (крок сканування 0,03°, 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 [5]. Виміри інтенсивності сигналу генерації другої гармоніки $I_{2\omega}$ лазерного випромінювання синтезованими полікристалічними зразками проведено за методикою роботи [6] з використанням ІАГ : Nd — лазера ($\lambda_\omega = 1{,}064$ мкм і $\lambda_{2\omega} = 0{,}532$ мкм). За еталонну речовину ($I_{2\omega} = 1$) використано порошок нецентросиметричного чотиришаруватого $La_4Ti_4O_{14}$ тієї ж дисперсності, що і досліджувані зразки ($\sim$ 2 мкм).

Дифрактограми $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ (Ln – La, Pr, Nd) подібні до дифрактограм п'ятишарових титанатів $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ (A^{II} – Ca, Sr; Ln – La, Pr, Nd). Їх індексування показало належність кристалічної структури $La_5Ti_4FeO_{17}$ до ромбічної сингонії, а структур $Pr_5Ti_4FeO_{17}$ та $Nd_5Ti_4FeO_{17}$ до моноклінної сингонії. Систематичні погасання відбиттів на дифрактограмах $La_5Ti_4FeO_{17}$ відповідають таким можливим просторовим групам: центросиметричній Pmnn або нецентросиметричній полярній P2nn. Характер погасань на дифрактограмах

$Pr_5Ti_4FeO_{17}$ та $Nd_5Ti_4FeO_{17}$ вказує на належність структур цих сполук до центросиметричної просторової групи $P2_1/b$.

На підставі наведеного вище, нами було проведено уточнення двох початкових моделей структури $La_5Ti_4FeO_{17}$: нецентросиметричної (P2nn) та центросиметричної (Pmnn), для побудови яких брали координати атомів $CaLa_4Ti_5O_{17}$ [2]. Початкову оцінку координатних параметрів атомів для вихідних моноклінних моделей структур $Pr_5Ti_4FeO_{17}$ та $Nd_5Ti_4FeO_{17}$ проведено за відомими структурними даними для $CaPr_4Ti_5O_{17}$ та $CaNd_4Ti_5O_{17}$ (пр. гр. $P2_1/b$) [3]. Зіставленням результатів уточнення нецентро- і центросиметричної моделей структури $La_5Ti_4FeO_{17}$ доведено, що для обох варіантів величини факторів недостовірності мають задовільні й близькі значення ($R_W = 0{,}065$ для моделі у пр. гр. P2nn та $R_W = 0{,}080$ для моделі у пр. гр. Pmnn).

Вибір просторової групи для $La_5Ti_4FeO_{17}$ здійснений на підставі вимірів його нелінійно-оптичних характеристик. Тест на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання полікристалічними зразками $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ показав, що відносна інтенсивність сигналу $I_{2\omega} - Ln_5Ti_4FeO_{17}$ (Ln – La, Pr, Nd) становить лише 0,003–0,004 $I_{2\omega}$ для нецентросиметричної сполуки $La_4Ti_4O_{14}$. Такий незначний сигнал $I_{2\omega}$ однозначно вказує на належність ШПС $La_5Ti_4FeO_{17}$ до центросиметричної групи Pmnn та підтверджує центросиметричний характер ШПС $Pr_5Ti_4FeO_{17}$ і $Nd_5Ti_4FeO_{17}$.

Результати уточнення координатних та теплових параметрів структур $La_5Ti_4FeO_{17}$ (пр. гр. Pmnn), $Pr_5Ti_4FeO_{17}$ та $Nd_5Ti_4FeO_{17}$ (пр. гр. $P2_1/b$), а також дифракційні дані представлені у табл. 1, 2 та на рис. 1, 2. Уточнений при розрахунку структури склад сполук у межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

Таблиця 1. Структурні дані $La_5Ti_4FeO_{17}$

Позиція	Атом	Заповнення	X	Y	Z
4g	La1	1	0,5	0,0909(3)	0,496(2)
2b	La2	1	0,5	0	0
4g	La3	1	0,5	0,2084(2)	0,063(2)
4g	Ti1	1	0	0,0906(6)	0,016(6)
4g	Ti2	1	0	0,1792(6)	0,501(5)
2d	Fe1	1	0	0	0,5
4g	O1	1	0,5	0,096(4)	0,005(9)
4g	O2	1	0	0,964(3)	0,170(8)
2c	O3	1	0,5	0	0,5
4g	O4	1	0	0,136(2)	0,218(9)
4g	O5	1	0	0,234(4)	0,274(9)
4g	O6	1	0,5	0,166(3)	0,410(8)
4g	O7	1	0	0,121(3)	0,673(8)
4g	O8	1	0	0,219(4)	0,800(9)
4g	O9	1	0	0,050(2)	0,320(9)

Просторова група	Pmnn (no 58)
Періоди елементарної комірки, нм	$a = 0{,}3918(2)$ $b = 3{,}133(1)$ $c = 0{,}5534(2)$
Незалежні відбиття	168
Загальний ізотропний B-фактор, нм^2	$0{,}08(6) \cdot 10^{-2}$
Параметр текстури	$\tau = 3{,}11(4)$, вісь текстури [010]
Фактор недостовірності	$R_W = 0{,}080$

ШПС $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ (Ln – La, Pr, Nd) утворена двовимірними, нескінченними у двох напрямах п'ятишаровими перовскітоподібними блоками завтовшки в n шарів, з'єднаних вершинами деформованих октаедрів (Ti, Fe)O_6. Октаедри зміщені один відносно одного в напрямі осі X на половину ребра перовскітового куба і чергуються вздовж осі Y (див. рис. 2). З'єднання сусідніх перовскітоподібних блоків відбувається за допомогою зміщених до країв блока атомів Ln через зв'язки –O – Ln – O–. Координаційний поліедр внутрішньоблочних атомів Ln є деформованим кубооктаедром, а координаційне число зовнішньоблочних атомів Ln становить менше 12. Так, у ШПС $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ на відстані до 0,36 нм від атомів La(3), Pr(1), Pr(2), Nd(1) та Nd(2) знаходиться 10 атомів кисню. При цьому в оточення цих атомів

Таблиця 2. Структурні дані $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ (Ln – Pr, Nd)

Позиція	Атом	Заповнення	$Pr_5Ti_4FeO_{17}$			$Nd_5Ti_4FeO_{17}$		
			X	Y	Z	X	Y	Z
4e	Ln1	1	0,348(3)	0,2041(3)	0,547(2)	0,348(3)	0,2037(2)	0,546(2)
4e	Ln2	1	0,858(3)	0,2179(3)	0,592(2)	0,849(3)	0,2177(3)	0,596(2)
4e	Ln3	1	0,25	0,5	0	0,25	0,5	0
4e	Ln4	1	0,201(3)	0,4145(3)	0,495(3)	0,198(2)	0,4156(2)	0,504(3)
4e	Ln5	1	0,709(3)	0,4078(3)	0,498(3)	0,705(3)	0,4069(2)	0,498(3)
4e	Ti1	1	0,394(7)	0,3233(4)	0,552(4)	0,391(6)	0,3231(3)	0,532(4)
4e	Ti2	1	0,889(6)	0,3233(4)	0,552(4)	0,877(4)	0,3231(3)	0,532(4)
4e	Ti3	1	0,460(9)	0,4083(5)	0,007(3)	0,464(7)	0,4078(3)	0,017(3)
4e	Ti4	1	0,971(6)	0,4083(5)	0,007(3)	0,969(6)	0,4078(3)	0,017(3)
2a	Fe1	1	0	0,5	0,5	0	0,5	0,5
2d	Fe2	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
4e	O1	1	0,510(4)	0,537(3)	0,185(7)	0,510(3)	0,538(2)	0,179(7)
4e	O2	1	0,012(4)	0,537(4)	0,179(8)	0,025(2)	0,538(2)	0,179(8)
4e	O3	1	0	0,461(2)	0,25	0	0,461(3)	0,25
4e	O4	1	0,5	0,461(2)	0,25	0,5	0,461(2)	0,25
4e	O5	1	0,25	0,5	0,479(7)	0,25	0,5	0,467(8)
4e	O6	1	0,102(3)	0,213(2)	0,315(9)	0,100(3)	0,212(2)	0,303(5)
4e	O7	1	0,611(5)	0,213(2)	0,320(8)	0,614(4)	0,212(2)	0,303(5)
4e	O8	1	0,062(5)	0,119(2)	0,196(7)	0,063(3)	0,120(1)	0,196(8)
4e	O9	1	0,563(5)	0,119(2)	0,191(8)	0,559(3)	0,120(1)	0,196(8)
4e	O10	1	0,073(4)	0,141(4)	0,719(9)	0,093(3)	0,140(1)	0,710(9)
4e	O11	1	0,574(5)	0,139(2)	0,722(7)	0,571(4)	0,140(1)	0,710(6)
4e	O12	1	0,406(4)	0,273(2)	0,382(7)	0,406(4)	0,272(2)	0,380(8)
4e	O13	1	0,881(6)	0,273(2)	0,300(8)	0,880(3)	0,272(2)	0,300(7)
4e	O14	1	0,164(4)	0,330(2)	0,613(9)	0,137(2)	0,330(1)	0,610(8)
4e	O15	1	0,660(5)	0,330(2)	0,608(7)	0,660(4)	0,330(1)	0,650(9)
4e	O16	1	0,209(3)	0,410(2)	0,061(8)	0,226(3)	0,413(2)	0,050(7)
4e	O17	1	0,697(4)	0,410(2)	0,061(7)	0,728(4)	0,413(2)	0,050(7)

Сполука	$Pr_5Ti_4FeO_{17}$	$Nd_5Ti_4FeO_{17}$
Просторова група	$P2_1/b$ (no 14)	$P2_1/b$ (no 14)
Періоди елементарної комірки, нм	$a = 0{,}7741(1)$ $b = 3{,}1523(4)$ $c = 0{,}54861(7)$ $\angle\gamma = 97{,}073(6)$	$a = 0{,}7674(3)$ $b = 3{,}142(1)$ $c = 0{,}5442(2)$ $\angle\gamma = 96{,}96(2)$
Незалежні відбиття	546	539
Загальний ізотропний B-фактор, нм^2	$0{,}45(2) \cdot 10^{-2}$	$0{,}28(2) \cdot 10^{-2}$
Фактор недостовірності	$R_W = 0{,}073$	$R_W = 0{,}078$

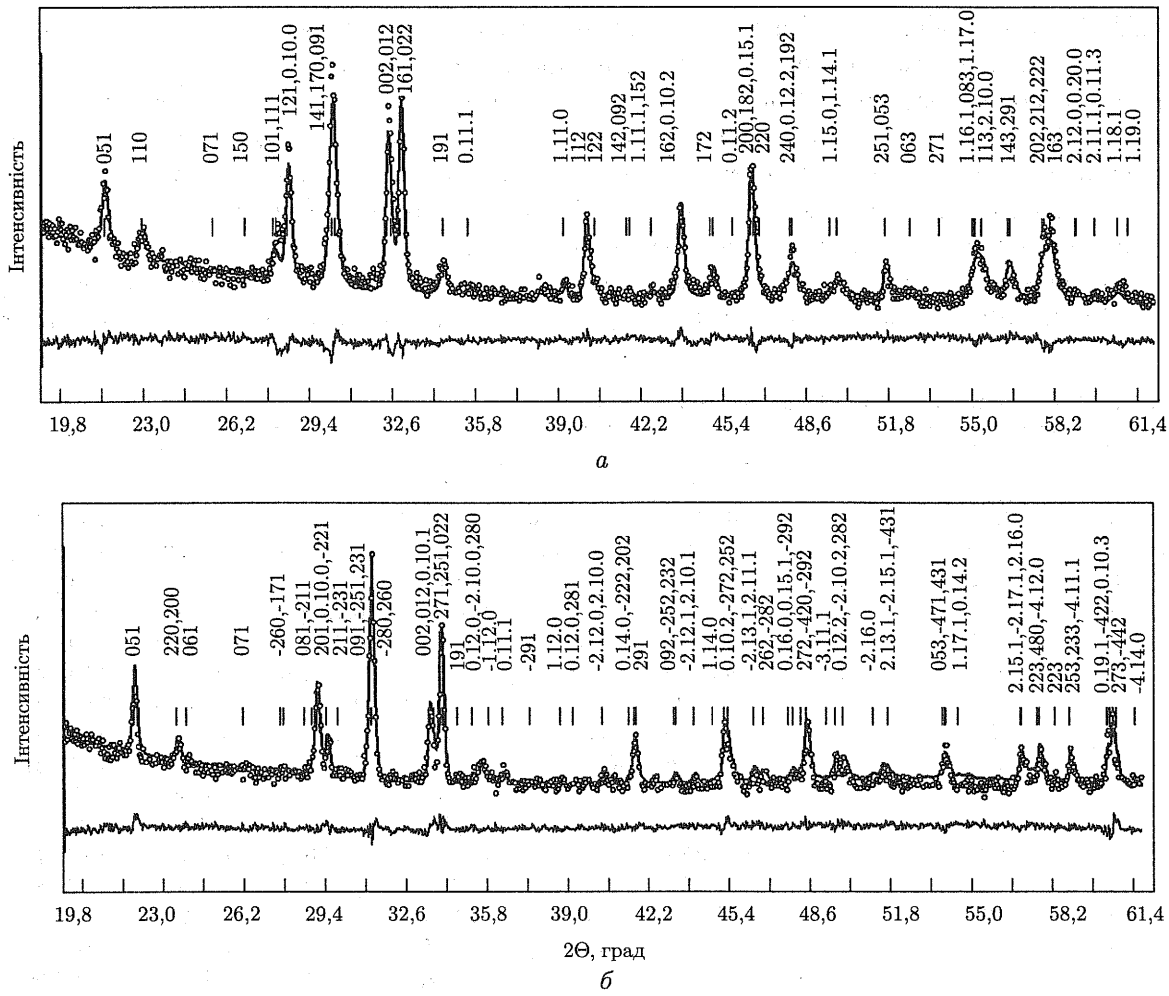

Рис. 1. Фрагменти дифрактограм $Ln_5Ti_4FeO_{17}$:
а — $La_5Ti_4FeO_{17}$; *б* — $Nd_5Ti_4FeO_{17}$; експеримент — кружечки; розрахунок — суцільна лінія (CuK_α-випромінювання)

рідкісноземельних елементів (РЗЕ) обов'язково входять два атоми кисню прилеглого блока, решта ж — ті, що належать до того самого блока, що й зазначені атоми РЗЕ.

Характерною особливістю п'ятишарової ШПС $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ є упорядковане розташування іонів заліза в середині перовскітоподібних блоків, причому октаедричні позиції в центрі блока заселені виключно атомами заліза (див. табл. 1, 2).

Враховуючи особливий характер розподілу катіонів заліза в ШПС $Ln_5Ti_4FeO_{17}$, представляло інтерес провести порівняльний аналіз одержаних даних і даних про особливості будови ШПС решти відомих на цей час залізовмісних представників сімейства сполук $A_nB_nO_{3n+2}$ (зокрема чотиришарових фаз $Ln_4Ti_{4-x}Fe_{x/2}B^V_{x/2}O_{14}$ (Ln – La – Nd; B^V – Nb, Ta) [7]).

З кристалохімічної точки зору, утворення п'ятишарової ШПС $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ можна представити як "дорощування" числа шарів октаедрів BO_6 у чотиришаровому перовскітоподібному блоці титанатів $Ln_4Ti_4O_{14}$ (Ln = La – Nd) перовскітами складу $LnFeO_3$ за такою схемою:

$Ln_4Ti_4O_{14}$	+	$LnFeO_3$	=	$Ln_5Ti_4FeO_{17}$
нецентросиметрична		центросиметрична		центросиметрична
полярна пр. гр. $Pbn2_1$		пр. гр. Pbnm		пр. гр. Pmnn

в результаті чого утворюється центросиметрична п'ятишарова ШПС $Ln_5Ti_4FeO_{17}$. Втрата ацентричності ШПС при розміщенні катіонів Fe^{3+} у ШПС $Ln_5Ti_4FeO_{17}$, а також центросиметричність чотиришарової ШПС фаз $Ln_4Ti_{4-x}Fe_{x/2}B^{V}_{x/2}O_{14}$ (B^{III} – Fe, Cr; B^{V} – Nb, Ta) [7, 8], дають підстави для висновку, що весь клас сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з ШПС відповідає емпіричному критерію Смоленського–Маттіаса [9], згідно з яким одним із головних факторів, які сприяють виникненню спонтанно поляризованого стану, є наявність у катіонів типу B незаповненої d-оболонки. Слід зазначити, що степінь ацентричності (відповідно і сегнетоелектричної активності) ШПС при входженні в неї катіонів Fe^{3+} зменшується хоча і поступово, але досить стрімко. Так, за даними [7, 8], величина $I_{2\omega}$ зменшується в 25 разів при заповненні катіонами заліза лише 12,5% октаедричних B-позицій ШПС (чотиришарова фаза $La_4Ti_3Fe_{0,5}Nb_{0,5}O_{14}$). Оскільки в п'ятишаровій ШПС сполук $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ частка таких позицій в 1,6 раза більша, то центросиметричність цих сполук є закономірною.

Зіставлення одержаних результатів про будову ШПС сполук $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ з аналогічними даними для чотиришарових фаз $La_4Ti_{4-x}Fe_{x/2}Nb_{x/2}O_{14}$ [7] вказує на однотипний високовпорядкований характер розміщення іонів заліза лише в центральній частині перовскітоподібного блока сполук сімейства $A_nB_nO_{3n+2}$ незалежно від товщини їх блоків. Тенденція до упорядкування в іонних кристалах визначається в основному різницею іонних зарядів Δq і радіусів ΔR_B та електронною будовою катіонів. Оскільки різниця зарядів іонів титану та заліза мінімальна і тому недостатня для виникнення надструктури розміщення в вищезазначених об'єктах, а розміри іонів Fe^{3+} та Ti^{4+} відрізняються лише на 7%, можна стверджувати, що високовпорядкований характер розподілу катіонів Fe^{3+} у B-позиціях різнотовщинної ШПС сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ визначається їх електронною будовою.

Аналіз особливостей будови ШПС центросиметричних п'ятишарових $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ та чотиришарових сегнетоелектриків $A_4B_4O_{14}$ [1] показав різний характер деформації октаедрів BO_6 у перовскітоподібних блоках цих сполук. Якщо для $A_4B_4O_{14}$ ступінь деформації октаедрів BO_6 зростає від центру до країв блока, то в п'ятишарових блоках $Ln_5Ti_4FeO_{17}$

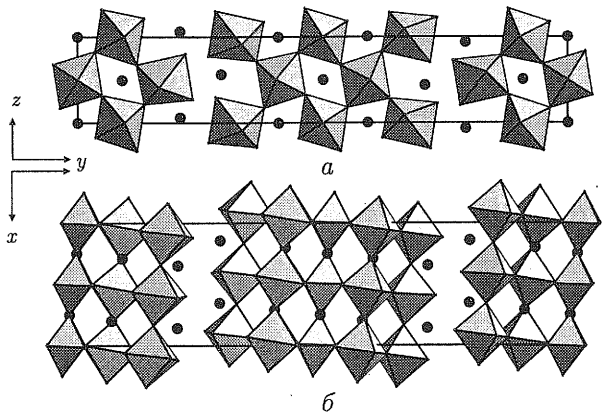

Рис. 2. Проекції структур $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ на площини YZ і XY у вигляді октаедрів (Ti, Fe)O_6 та атомів Ln (•): *а* — $La_5Ti_4FeO_{17}$ пр. гр. Pmnn (№ 58); *б* — $Pr_5Ti_4FeO_{17}$ пр. гр. $P2_1/b$ (№ 14)

ступінь деформації центральних октаєдрів FeO_6 не є найменшою в блоці. Наслідком цього може бути порушення впорядкованого, нескомпенсованого в межах елементарної комірки, зсуву сегнетоактивних іонів титану з центрів октаедрів і, відповідно, зникнення спонтанної поляризації.

Слід також відзначити, що зафіксоване в ряду сполук $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ зниження типу сингонії від ромбічної (Ln – La) до моноклінної (Ln – Pr, Nd) має місце і для інших п'ятишарових РЗЕ — вмісних сполук складу $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ (A^{II} – Ca, Sr) [2, 3] та, очевидно, зумовлене зменшенням іонних радіусів РЗЕ.

Таким чином, у даній роботі вперше визначено кристалічні структури індивідуальних сполук $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ (Ln–La, Pr, Nd) та проаналізована кристалохімічні особливості відомих на сьогодні залізовмісних сполук та фаз типу $A_n(B, Fe)_nO_{3n+2}$.

1. *Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K., Mannhart J.* Synthesis of perovskite-related layered $A_nB_nO_{3n+2} = ABO_x$ type niobates and titanates and study of their structural, electric and magnetic properties // Progr. Sol. State Chem. – 2001. – **29**, No 1. – P. 1–70.
2. *Тітов Ю. О., Бєлявіна Н. М., Марків В. Я. та ін.* Кристалічна структура $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$ (A^{II} – Ca, Sr) // Доп. НАН України. – 2004. – № 10. – С. 147–152.
3. *Слободяник М. С., Тітов Ю. О., Бєлявіна Н. М. та ін.* Кристалічна структура $SrPr_4Ti_5O_{17}$ і $CaLn_4Ti_5O_{17}$ (Ln – Pr, Nd) // Там же. – 2005. – № 4. – С. 134–140.
4. *Zuniga F. J., Darriet J.* $NaCa_4Nb_5O_{17}$: a layered perovskite $A_nB_nO_{3n+2}$ compound // Acta Crystallogr. – 2003. – **C59**. – P. i18-i20.
5. *Марків В. Я., Бєлявіна 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.
6. *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-во МДНТП, 1984. – С. 21–36.
7. *Тітов Ю. О., Сич А. М., Марків В. Я. та ін.* Особливості локалізації гетероатомів Fe, Nb в шаруватій структурі сегнетоелектрика $La_4Ti_4O_{14}$ // Доп. НАН України. – 2002. – № 4. – С. 162–166.
8. *Титов Ю. А., Леонов А. П., Сыч А. М. и др.* Некоторые оптические и электрофизические свойства сложнозамещенных фаз на основе слоистых перовскитоподобных сегнетоэлектриков $A_2B_2O_7$ // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. – 1985. – **21**, № 10. – С. 1739–1743.
9. *Веневцев Ю. Н., Политова Е. Д., Иванов С. А.* Сегнето – и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. – Москва: Химия, 1985. – 256 с.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 07.04.2005