УДК 546.41'651'824

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

УМОВИ ІЗОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ РЗЕ В П'ЯТИШАРОВІЙ ПЕРОВСКІТОПОДІБНІЙ СТРУКТУРІ $CaLn_4Ti_5O_{17}$

Методами рентгенографії (рентгенофазовий аналіз, аналіз залежностей (a, b, c, $V_{ел.ком}$) = f(складу)) визначені умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в шаруватій перовскітоподібній структурі (ШПС) $CaLn_4Ti_5O_{17}$ по типу $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ (Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb). Показано, що "дорощування" перовскітом $CaTiO_3$ п'ятого шару октаедрів TiO_6 у перовскітоподібних блоках $Ln_4Ti_4O_{14}$ (Ln = La—Nd) зменшує стабільність ШПС.

Підвищений інтерес до гомологічного ряду сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) обумовлений наявністю у них комплексу цінних електрофізичних і оптичних властивостей [1].

Число відомих на сьогодні п'ятишарових (n=5) сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ із ШПС доволі обмежене і включає титанати і ніобати складу $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ (A^{II} = Ca, Sr, Pb, Cd, Ln = La, Pr, Nd), $NaA^{II}{}_4Nb_5O_{17}$ (A^{II} = Ca, Sr), $A^{II}{}_5TiNb_4O_{17}$ (A^{II} = Ca, Sr), $Ln_5Ti_4B^{III}O_{17}$ (Ln = La, Pr, Nd, B^{III} = Fe, Ga, Cr, Al) [1—8]. Їх нечисельність суттєво ускладнює вирішення задачі направленого пошуку і створення нових функціональних матеріалів із заданими властивостями на основі зазначених сполук і обумовлює актуальність досліджень, направлених на одержання нових п'ятишарових представників цього ряду сполук.

Одним із можливих шляхів збільшення числа представників гомологічного ряду $A_nB_nO_{3n+2}$ є ізоморфне заміщення атомів у різних кристалографічних позиціях їх ШПС. На відміну від тонкоблочних (n=2, 4) представників сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ дані про можливість і умови ізоморфного заміщення атомів як в A-, так і в B-позиціях ШПС сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n \geq 5$ у літературі відсутні.

Мета даної роботи — дослідження можливості і умов ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій ШПС $CaLn_4Ti_5O_{17}$ по типу $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ (Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb).

Полікристалічні зразки $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ синтезували шляхом термообробки (1670 К, 2 год) сумісноосаджених гідроксикарбонатів. В якості вихідних використовували водні розчини солей $Ca(NO_3)_2$, $Ln(NO_3)_3$ (Ln = La, Pr, Sm, Gd, Dy, Yb), $NdCl_3$ марок х.ч., $TiCl_4$ — ч. Осадження проводили у водному буферному розчині $NH_3 \cdot H_2O + (NH_4)_2CO_3$ з pH ≈ 9. Рентгенографічні дослідження виконані на приладі ДРОН-3 (CuK_α-випромінювання з Ni-фільтром).

Рентгенофазовий аналіз одержаних зразків показав, що в досліджуваних системах $CaLn_{4-x}$-$Ln^I_xTi_5O_{17}$ утворюються два типи фазових областей: область фаз із ШПС та багатофазна область, яка складається в основному з фаз із ШПС та фаз із структурою типу пірохлору.

Дифрактограми $CaLa_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ (Ln^I = Sm, Gd, Dy, Yb) з ШПС подібні таким для $CaLa_4Ti_5O_{17}$ і також проіндексовані методом Ito у ромбічній сингонії. На них присутні такі типи рефлексів: hkl та $0kl$ — будь-які, $h0l$ із $h+l = 2n$, $hk0$ із $h+k = 2n$ і $h00$, $0k0$, $00l$ із $h,k,l = 2n$. Зафіксований закон погасання вказує на належність ШПС вищезазначених фаз $CaLa_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ до однієї з можливих просторових груп: центросиметричної $Pmnn$ або до полярної просторової групи $P2nn$.

Результати індексування дифрактограм сполук $CaPr_4Ti_5O_{17}$ та $CaNd_4Ti_5O_{17}$ та фаз $CaLn_{4-x}$-$Ln^I_xTi_5O_{17}$ (Ln = Pr, Nd, Ln^I = Nd, Sm, Gd, Dy, Yb) показали, що на відміну від ромбічного $CaLa_4Ti_5O_{17}$ їх ШПС належить до моноклинної сингонії, а систематика погасань відбиттів на дифрактограмах цих сполук та фаз на їх основі (наявність відбиттів з hkl, $0kl$, $h0l$ — будь-якими, $hk0$, $0k0$ із $k=2n$, $00l$ із $l=2n$) відповідає центросиметричній моноклинній просторовій групі $P2_1/b$.

У таблиці наведені величини меж ізоморфного заміщення та мінімальні значення $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$

© Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак , 2006

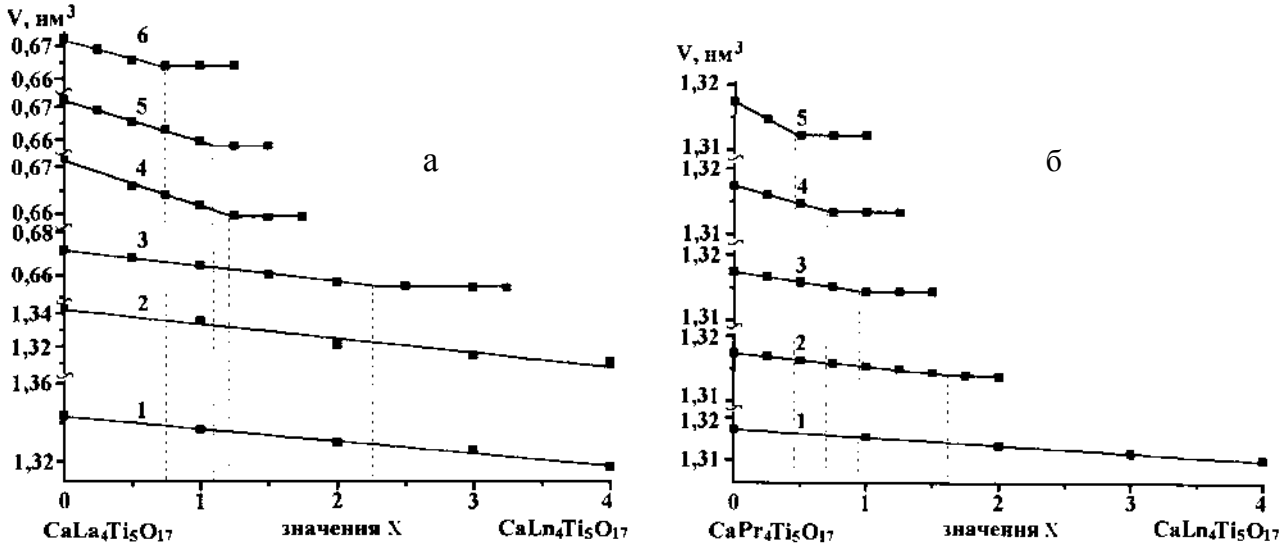
Величини меж ізоморфного заміщення і значення $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ для фаз $CaLn_{4-x}Ln^{I}_{x}Ti_5O_{17}$ і $Ln_{4-x}Ln^{I}_{x}Ti_4O_{14}$ [9] з ШПС

Ln	Ln^{I}	$CaLn_{4-x}Ln^{I}_{x}Ti_5O_{17}$			$Ln_{4-x}Ln^{I}_{x}Ti_4O_{14}$ [9]	
		X	Інтервал значень $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$	Мінімальне значення $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$	X	Мінімальне значення $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$
La	—	$X=0$	2.02	2.02	$X=0$	2.03
	Pr	$0 \le X \le 4$	$1.98 \le \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \le 2.02$	—	$0 \le X \le 4$	—
	Nd	$0 \le X \le 4$	$1.92 \le \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \le 2.02$	—	$0 \le X \le 4$	—
	Sm	$0 \le X \le 2.25$	$1.95 \le \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \le 2.02$	1.96(1)	$0 \le X \le 2.8$	1.92(1)
	Eu	—	—	—	$0 \le X \le 2.4$	”
	Gd	$0 \le X \le 1.2$	$1.97 \le \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \le 2.02$	”	$0 \le X \le 2.0$	”
	Dy	$0 \le X \le 1.1$	$1.97 \le \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \le 2.02$	”	—	—
	Yb	$0 \le X \le 0.75$	$1.97 \le \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \le 2.02$	”	—	—
	Lu	—	—	—	$0 \le X \le 1.2$	—
Pr	—	$X=0$	1.98	1.98	$X=0$	1.97
	Nd	$0 \le X \le 4$	$1.92 \le \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \le 1.98$	—	$0 \le X \le 4$	—
	Sm	$0 \le X \le 1.6$	$1.94 \le \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \le 1.98$	1.95(1)	$0 \le X \le 2.4$	1.92(1)
	Eu	—	—	—	$0 \le X \le 2.0$	”
	Gd	$0 \le X \le 0.94$	$1.95 \le \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \le 1.98$	”	$0 \le X \le 1.4$	”
	Dy	$0 \le X \le 0.7$	$1.95 \le \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \le 1.98$	”	$0 \le X \le 1.2$	”
	Yb	$0 \le X \le 0.45$	$1.95 \le \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \le 1.98$	”	—	—
	Lu	—	—	—	$0 \le X \le 0.6$	”
Nd	—	$X=0$	1.92	1.92	$X=0$	1.905
	Sm	$0 \le X \le 0.75$	$\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1.92$	1.92(1)	$0 \le X \le 2.2$	1.880(5)
	Gd	$0 \le X \le 0.5$	$\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1.92$	”	—	—
	Tb	—	—	—	$0 \le X \le 1.2$	”
	Dy	$0 \le X \le 0.5$	$\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1.92$	”	—	—
	Yb	$0 \le X \le 0.25$	$\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1.92$	”	$0 \le X \le 0.6$	”

П р и м і т к а. Використана система кристалічних йонних радіусів [10].

для фаз $CaLn_{4-x}Ln^{I}_{x}Ti_5O_{17}$ з ШПС, які визначені за результатами рентгенофазового аналізу та уточнені із залежностей $V_{ел.ком} = f(x)$. Оскільки обидві (ромбічна і моноклинна) установки п’ятишарових сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ є взаємозв’язаними ($a_м = 2a_р$, $b_м = b_р/\sin\gamma$, $c_м = c_р$), аналіз залежностей $V_{ел.ком} = f(x)$ в системах $CaLa_{4-x}Ln^{I}_{x}Ti_5O_{17}$ (Ln^{I} = Pr, Nd) здійснений з використанням єдиної моноклинної (пр. гр. $P2_1/b$) установки всіх зразків. Лінійний характер зміни періодів та об’ємів елементарних комірок фаз $CaLn_{4-x}Ln^{I}_{x}Ti_5O_{17}$ з п’ятишаровою ШПС (рисунок) дає підстави розглядати їх як ряди твердих розчинів, неперервні в системах $CaLn_{4-x}$-$Ln^{I}_{x}Ti_5O_{17}$ (Ln = La, Pr, Nd, Ln^{I} = Pr, Nd) та обмежені в системах $CaLn_{4-x}Ln^{I}_{x}Ti_5O_{17}$ (Ln = La, Pr, Nd, Ln^{I} = Sm, Gd, Dy, Yb).

Аналіз одержаних результатів показав, що розміри областей твердих розчинів $CaLn_{4-x}$-$Ln^{I}_{x}Ti_5O_{17}$ з ШПС визначаються співвідношенням йонних радіусів атомів А-позиції і Ti. Так, максимальний ступінь заміщення (x) зменшується з ростом порядкового номеру Ln (La–Ln^{I} > Pr–Ln^{I} > Nd–Ln^{I}) і обернено пропорційний різниці



Залежності об'ємів елементарних ромбічних комірок $CaLa_{4-x}Ln^{I}_{x}Ti_5O_{17}$ (*а*) (*1* — Ln^{I} = Pr, *2* — Ln^{I} = Nd, *3* — Ln^{I} = Sm, *4* — Ln^{I} = Gd, *5* — Ln^{I} = Dy, *6* — Ln^{I} = Yb) та моноклинних комірок $CaPr_{4-x}Ln^{I}_{x}Ti_5O_{17}$ (*б*) (*1* — Ln^{I} = Nd, *2* — Ln^{I} = Sm, *3* — Ln^{I} = Gd, *4* — Ln^{I} = Dy, *5* — Ln^{I} = Yb) від складу (значення *x*).

у величинах кристалічних йонних радіусів Ln (La, Pr, Nd) і Ln^{I} (Sm—Yb) (таблиця). Мінімальна величина $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ для фаз $CaLn_{4-x}Ln^{I}_{x}Ti_5O_{17}$ з ШПС не залежить від типу атомів Ln^{I} і становить 1.95(1)—1.96(1) для Ln = La та Pr, а для фаз $CaNd_{4-x}Ln^{I}_{x}Ti_5O_{17}$ значення величин $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ практично не змінюються і дорівнюють 1.92(1) (таблиця). Необхідно відзначити, що наявність двох різних мінімальних значень $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ (одне для Ln = La, Pr, інше для Ln = Nd), які не перекриваються одне з одним, зафіксовано раніше також і для чотиришарових фаз $Ln_{4-x}Ln^{I}_{x}Ti_4O_{14}$ [9].

Слід також детальніше розглянути досить суттєве зменшення меж ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в ШПС при переході від $CaLa_4Ti_5O_{17}$ до $CaNd_4Ti_5O_{17}$ (таблиця). Так, для фаз $CaNd_{4-x}Sm^{I}_{x}Ti_5O_{17}$ межа існування ШПС $x \le 0.75$, що в три рази менше відповідного значення для $CaLa_{4-x}Sm^{I}_{x}Ti_5O_{17}$ ($x \le 2.25$), хоча відносна різниця у величинах кристалічних йонних радіусів неодиму і самарію складає лише 2.1 % і значно менша відповідної величини для пари лантан—самарій (8 %). Відсутність повного ізоморфізму для $CaLn_{4-x}Ln^{I}_{x}Ti_5O_{17}$ при величинах $\Delta R <$ 15 % і дуже близьких інших характеристиках (тип хімічного зв'язку, поляризаційні властивості, потенціал йонізації) йонів РЗЕ дає підстави для припущення, що причиною вказаного явища є структурний фактор. Найвірогідніше, в ШПС фаз $CaLn_{4-x}Ln^{I}_{x}Ti_5O_{17}$ має місце нестатистичний розподіл атомів Ln і Ln^{I}. Одержані результати вказують також на неможливість одержання індивідуальних п'ятишарових сполук $CaLn_4Ti_5O_{17}$ з Ln = Sm—Lu, оскільки для них величини співвідношення $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ менші мінімально можливого значення для $CaLn_{4-x}Ln^{I}_{x}Ti_5O_{17}$ з ШПС (1.92(1)).

Величина ізоморфної ємності є одним із факторів, на підставі яких можна судити про стабільність структури. Згідно з роботою [9], серед сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n \le 4$ найбільш стабільну ШПС (з максимальною ізоморфною ємністю) мають сполуки типу $A_4B_4O_{14}$, перовскітоподібні блоки яких містять чотири шари октаедрів BO_6, два з яких є внутрішніми, найменш деформованими. Суттєво менша стабільність дво- і тришарової ШПС сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ обумовлена, очевидно, відсутністю внутрішніх, власне "перовскітних", шарів октаедрів BO_6 при n=2 та значною напруженістю єдиного внутрішнього шару октаедрів BO_6 у тришаровій ШПС сполук типу $A_3B_3O_{11}$ [9].

Аналіз одержаних даних про межі ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій ШПС $CaLn_4Ti_5O_{17}$ по типу $CaLn_{4-x}Ln^{I}_{x}Ti_5O_{17}$ (Ln = La, Pr, Nd, Ln^{I} = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb) показав, що її ізоморфна ємність значно менша в порівнянні з ізоморфною ємністю чотиришарової ШПС сполук $Ln_4Ti_4O_{14}$ (таблиця). Вищезазначене свідчить

про нелінійний характер залежності стабільності (ізоморфної ємності) ШПС сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ від товщини їх перовскітоподібних блоків. Дестабілізація (зменшення ізоморфної ємності) ШПС сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$, яка має місце при збільшенні числа ($n > 4$) шарів октаедрів BO_6 у перовскітоподібних блоках, обумовлена, вірогідно, як труднощами формування довгоперіодних ($b \geq 3.1$ нм) високовпорядкованих граток, так і зменшенням "надлишку" йонів O^{2-} в перовскітоподібних блоках цих сполук і, відповідно, наближенням їх складу та будови їх ШПС до дуже термодинамічно стабільного перовскіту ABO_3.

Таким чином, у даній роботі визначені умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій ШПС сполук $CaLn_4Ti_5O_{17}$ по типу $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ (Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb), встановлено природу синтезованих фаз та показано, що розміри областей існування твердих розчинів $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ з ШПС не залежать від типу атомів Ln^I і визначаються лише геометричним фактором (середнім йонним радіусом атомів А-позиції). Необхідними критеріями реалізації фаз типу $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ з ШПС є нерівності: $1.95(1) \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2.02$ (Ln = La, Pr) і $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1.92(1)$ для $CaNd_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$. Аналіз меж ізовалентного заміщення показав, що п'ятишарова ШПС $CaLn_4Ti_5O_{17}$ є менш стабільною в порівнянні з чотиришаровою ШПС $Ln_4Ti_4O_{14}$.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгенографии (рентгенофазовый анализ, анализ зависимостей ($a,b,c, V_{эл.яч}$) = =f(состава)) определены условия изовалентного замещения атомов РЗЭ в слоистой перовскитоподобной структуре (СЛПС) $CaLn_4Ti_5O_{17}$ по типу $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ (Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb). Показано, что "доращивание" перовскитом $CaTiO_3$ пятого слоя октаэдров TiO_6 в перовскитоподобных блоках $Ln_4Ti_4O_{14}$ (Ln = La—Nd) уменьшает стабильность СЛПС.

SUMMARY. By methods of roentgenography (X-ray phase analysis, analysis of dependences ($a,b,c, V_{el.cell}$) = f(composition)) the conditions of isovalent substitution of atoms REE in layer perovskite-like structure (LPS) $CaLn_4Ti_5O_{17}$ on a type $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ (Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb) were determined. It is shown, that the "growing"of the fifth layer of octahedrons TiO_6 by perovskite $CaTiO_3$ in perovskite-like blocks $Ln_4Ti_4O_{14}$ (Ln = La—Nd) reduces the stability of LPS.

1. *Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K., Mannhart J.* // Progress in Solid State Chem. -2001. -**29**, № 1. -P. 1—70.
2. *Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C. et al.* // J. Sol. St. Chem. -1974. -**11**, № 4. -P. 272—284.
3. *Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C.* // Ibid. -1979. -**28**, № 2. -P. 137—147.
4. *Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C.* // Mat. Res. Bull. -1977. -**12**, № 9. -P. 915—922.
5. *Герман М., Ковба Л.М., Штурм К.* // Журн. неорган. химии. -1984. -**29**, № 9. -С. 2201—2205.
6. *Сыч А.М., Максакова Р.В., Дидух И.Р., Титов Ю.А.* // Там же. -1988. -**33**, № 7. -С. 1819—1823.
7. *Исупов В.А., Смирнова Е.П., Исупова Е.Н. и др.* // Физ. тв. тела. -1977. -**19**, № 3. -С. 933—935.
8. *Голубицький В.М., Приседський В.В., Грінченко О.І. та ін.* // Доп. АН УРСР. Сер. В. -1988. № 7. -С. 37—40.
9. *Тітов Ю.О.* Дис. ... докт. хим. наук. -Київ, 2003.
10. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. -1976. -**A32**, № 5. -P. 751—767.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 21.03.2005