

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

Синтез та кристалічна структура SrEuScO_4

Термообробкою спільно закристалізованих нітратів синтезовано новий скандат SrEuScO_4 та методом рентгенівської дифракції на порошку визначено його кристалічну шарувату перовскітоподібну структуру (ШПС). Уточнено межю морфотропного переходу ШПС у ряду одношарових скандатів SrLnScO_4 та проаналізовано його причини.

Відкриття явища високотемпературної надпровідності в $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ спричинило істотне зростання числа робіт з синтезу та дослідженню оксидних сполук та фаз загального складу A_2BO_4 із шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) типу K_2NiF_4 .

Оскільки значна частина властивостей оксидних функціональних матеріалів обумовлена деформацією їх кристалічної структури, на особливу увагу заслуговують сполуки A_2BO_4 зі значною розмірною невідповідністю А- й В-підґраток їх ШПС, яка призводить до зниження симетрії кристалічної ґратки. До таких сполук належать скандати SrLnScO_4 (AA^1BO_4), у В-позиції ШПС яких розташовані іони Sc^{3+} , що мають найбільший радіус серед іонів тривалентних 3d-перехідних металів. Згідно з даними публікацій [1–3], встановлено існування та визначено ШПС п'яти сполук SrLnScO_4 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$). Ці сполуки є найпростішими одношаровими представниками сімейства сполук Рудлесдена–Попера загального складу $(\text{AO})(\text{A}^1\text{BO}_3)_n$ (n – число шарів октаєдрів BO_6 у перовскітоподібному блоці).

Єдиним застосованим способом синтезу шаруватих скандатів SrLnScO_4 є традиційна керамічна технологія, значними недоліками якої є високі температури (≥ 1620 К) синтезу, тривалий (кілька діб) час термообробки вихідної механічної шихти та наявність домішок Ln_2O_3 у кінцевому продукті [2]. Більш перспективними є низькотемпературні енергозберігаючі методи синтезу SrLnScO_4 із немеханічним способом отримання вихідної шихти, зокрема такі, як метод сумісного осадження компонентів або термообробка спільно закристалізованих нітратів вихідних елементів.

Мета даної роботи – встановлення можливості синтезу нових скандатів SrLnScO_4 з шихти спільно закристалізованих нітратів та визначення їх кристалічної структури. Синтез скандатів SrLnScO_4 проводився шляхом спільної кристалізації (випарення при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів нітратів Sr, РЗЕ та Sc (співвідношення $\text{Sr} : \text{Ln} : \text{Sc} = 1 : 1 : 1$) з подальшою термообробкою отриманого продукту на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів азоту. Отриману таким способом шихту запресовували в диски і піддавали послідовному прожарюванню при 870, 1170, 1370 та 1570 К протягом 2 год при кожній температурі, з перетиранням та перепресуванням зразків після кожної стадії термообробки. Як вихідні у роботі використані водні розчини нітратів Sr, РЗЕ й Sc марок “хч”.

Кристалічна структура сполук досліджувалась порошковим методом. Дифракційні спектри записано на дифрактометрі ДРОН-3 у дискретному режимі (крок сканування $0,03^\circ$, експозиція в точці 5 с) на мідному фільтрованому випромінюванні. Управління процесом зйомки, збирання інформації, первинна обробка дифракційних спектрів, а також структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу [4]. Вимірюван-

ня інтенсивності сигналу другої оптичної гармоніки $I_{2\omega}$ лазерного випромінювання проведено на полікристалічних зразках за методикою [5] з використанням ІАГ : Nd — лазера ($\lambda_{\omega} = 1,064$ мкм і $\lambda_{2\omega} = 0,532$ мкм). За еталонну речовину при оцінці нецентросиметричності структури використано порошок чотиришарового сегнетоелектрика $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ тієї ж дисперсності, що і досліджувані зразки (~ 2 мкм).

Рентгенофазовий аналіз термооброблених зразків спільно закристалізованих нітратів Sr, Ln і Sc (Ln = Eu – Dy) показав, що дифрактограми зразків складу SrEuScO_4 аналогічні дифрактограмам раніше синтезованих скандатів SrLnScO_4 (Ln = La – Sm) із ШПС.

Всі зразки очікуваних скандатів складу SrLnScO_4 (Ln = Gd – Dy) виявилися неодноразовими. Основними складовими зразка валового складу SrGdScO_4 є фаза зі структурою типу перовськіту та фаза зі структурою типу CaFe_2O_4 .

Подальше зменшення R_{Ln} призводить до істотного збільшення кількісного вмісту фази зі структурою типу CaFe_2O_4 , яка стає вже основною у зразках валового складу SrDyScO_4 (крім неї присутня також домішка неідентифікованої фази (фаз)). Періоди кристалічної ґратки основної фази зразка валового складу SrDyScO_4 дорівнюють приблизно півсумі відповідних періодів сполук SrSc_2O_4 та SrDy_2O_4 зі структурами типу CaFe_2O_4 , що дає підставу розглядати її як твердий розчин зазначених сполук загального складу $\text{SrSc}_{2-x}\text{Dy}_x\text{O}_4$ з $x \approx 1$.

Виходячи з особливостей будови структури CaFe_2O_4 (AB_2O_4) (наявність подвійних рутилоподібних ланцюжків октаедрів BO_6 , які утворюють тривимірний каркас, у каналах якого розміщені великі іони типу А [6]), а також із існування сполук SrLn_2O_4 (Ln = Pr – Lu) та SrSc_2O_4 [7] зі структурами типу CaFe_2O_4 , можна припустити, що однією із основних причин руйнування ШПС у ряду SrLnScO_4 (AA^1BO_4), починаючи з Ln = Gd, є, очевидно, наближення розміру іона РЗЕ до розмірів іона Sc^{3+} ($\Delta R = 18\%$ при Ln = Gd), внаслідок чого стає можливим їх ізоморфна сумісність у кисневооктаедричних В-позиціях структури типу CaFe_2O_4 . Це заважає утворенню ШПС і сприяє утворенню твердих розчинів складу $\text{SrSc}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ ($\text{AB}_{2-x}\text{A}_x^1\text{O}_4$) зі структурою типу CaFe_2O_4 . У випадку відносно великих атомів гадолінію величина x (ступінь ізоморфного заміщення) < 1 , що зумовлює наявність у продуктах термообробки значного вмісту фази зі структурою перовськіту. З подальшим зменшенням R_{Ln} вміст фази $\text{SrSc}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ збільшується і досягає майже 1 вже при Ln = Dy.

Іони РЗЕ з $R_{\text{Ln}^{3+}} > R_{\text{Gd}^{3+}}$ не можуть одночасно знаходитись разом зі значно меншими іонами Sc^{3+} у В-позиціях структури типу CaFe_2O_4 ($\Delta R > 18\%$), тому при Ln = La – Eu замість фаз $\text{SrSc}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ ($\text{AB}_{2-x}\text{A}_x^1\text{O}_4$) утворюються індивідуальні сполуки SrLnScO_4 (AA^1BO_4) з ШПС, в якій великі катіони РЗЕ (Ln = La – Eu) розміщуються разом з великими катіонами стронцію виключно у позиціях типу А.

Аналіз дифрактограм показав, що симетрія кристалічної ґратки SrEuScO_4 (як і у інших шаруватих SrLnScO_4 [2]), нижча, ніж у його тетрагонального структурного прототипу K_2NiF_4 (пр. гр. $I4/mmm$). Усі відбиття на дифрактограмах SrEuScO_4 добре індексуються у ромбічній сингонії з періодами кристалічної ґратки $a_p \approx b_p \approx \sqrt{2}a_t$, $c_p \approx c_t$. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах SrEuScO_4 (присутні відбиття: hkl з $h + k = 2n$, $k + l = 2n$, $h + l = 2n$, $0kl$ з $k + l = 2n$, $h0l$ з $h + l = 2n$, $hk0$ з $h + k = 2n$, $h00$, $0k0$, $00l$ з h , k , $l = 2n$) відповідає таким просторовим групам: центросиметричній $Fmmm$ та нецентросиметричним $Fmm2$ і $F222$. Тест на генерацію сигналу другої оптичної гармоніки лазерного випромінювання показав, що відносна його інтенсивність $I_{2\omega}$ для SrEuScO_4 становить лише $\sim 0,04 I_{2\omega}$ для нецентросиметричної сполуки $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$. Такий незначний сигнал $I_{2\omega}$

дозволяє однозначно віднести кристалічну структуру SrEuScO₄ до центросиметричної просторової групи симетрії Fm $\bar{3}$ m.

Результати уточнення побудованої у просторовій групі Fm $\bar{3}$ m початкової моделі структури SrEuScO₄, а також дифракційні дані представлено в табл. 1–3 та на рис. 1. Уточнений при розрахунку структури атомний склад цієї сполуки (14,3% Sr, 14,3% Eu, 14,3% Sc, 57,1% O) у межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

Кристалічна структура SrEuScO₄ подібна до структур решітки одношарових сполук SrLnScO₄ (Ln = La – Sm) і побудована з двовимірних (нескінченних в напрямках осей X і Y) перовськітоподібних блоків товщиною в один шар октаєдрів ScO₆, які розділені міжблочним шаром з полієдрів (Sr, Eu)O₉ і утримуються разом за допомогою зв'язків –O–(Sr, Eu)–O– (рис. 2).

Таблиця 1. Кристаліграфічні дані SrEuScO₄ (CuK α -випромінювання)

Атом	Позиція	X	Y	Z	Заповнення
Sr	8i	0	0	0,8507(5)	0,5
Eu	8i	0	0	0,8507(5)	0,5
Sc	4b	0	0	0,5	1,0
O(1)	8i	0	0	0,651(2)	1,0
O(2)	8e	0,25	0,25	0	1,0
Просторова група		Fm $\bar{3}$ m (no 69)			
Періоди кристалічної ґратки, нм		$a = 0,5706(2)$, $b = 0,5732(2)$, $c = 1,2289(5)$			
Незалежні відбиття		40			
Загальний ізотропний В-фактор, нм ²		$1,3(1) \cdot 10^{-2}$			
Параметр структури, за [8]		$\tau = 1,12(4)$, вісь текстури [001]			
Фактор недостовірності		$R_W = 0,075$			

Таблиця 2. Фрагмент результатів розрахунку дифракційного спектра SrEuScO₄ (CuK α -випромінювання)

d, нм		I		hkl	d, нм		I		hkl
роз-рахунок	дослід	роз-рахунок	дослід		роз-рахунок	дослід	роз-рахунок	дослід	
0,3841	0,3843	103	100	111	0,1610	0,1610	32	45	117
0,3072	0,3070	53	46	004	0,1536		8	6	008
0,2878	0,2875	570	1000	113	0,1458	0,1457	3	15	135
0,2866		216		020	0,1455		3		315
0,2853	0,2854	213		200	0,1439	0,1439	74	72	226
0,2597	0,2592	19	19	022	0,1433	0,1433	27	23	040
0,2588		18		202	0,1426	0,1426	27	20	400
0,2100	0,2099	11	164	115	0,1396		0	1	042
0,2096		79		024	0,1389		0	1	402
0,2091	0,2093	79		204	0,1354	0,1353	4	20	028
0,2048	0,2048	72	67	006	0,1352		4		208
0,2022	0,2023	217	195	220	0,1340		4	1	331
0,1921		0	1	222	0,1299	0,1293	6	17	044
0,1792	0,1794	13	18	131	0,1294		6		404
0,1786		13		311	0,1294		15		119
0,1689	0,1689	35	29	224	0,1281	0,1281	24	89	240
0,1666	0,1665	42	85	026	0,1280		35		333
0,1664		42		206	0,1277		23		420
0,1657	0,1657	98	211	133	0,1261	0,1261	13	33	137
0,1652	0,1651	97		313	0,1259		13		317

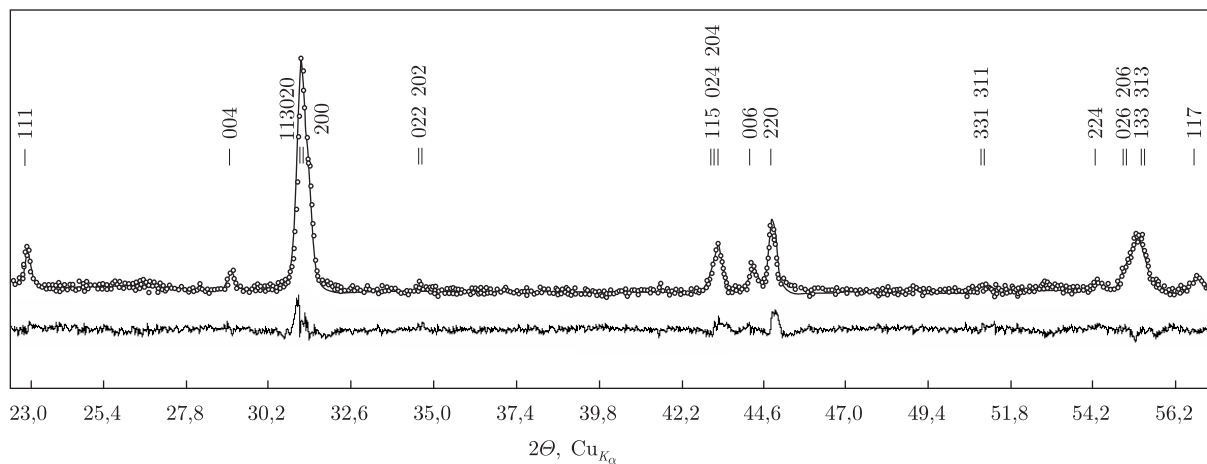


Рис. 1. Експериментальна (кружечки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (нижня лінія) дифрактограми SrEuScO_4 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання)

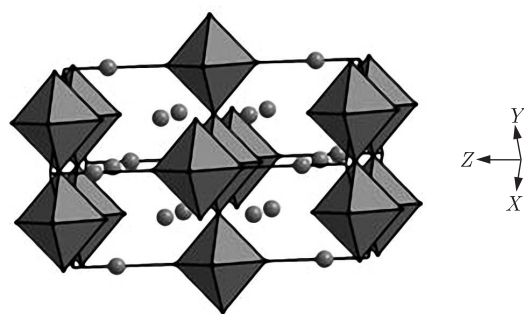


Рис. 2. Кристалічна структура SrEuScO_4 у вигляді октаедрів ScO_6 та атомів Sr й Eu

Сусідні перовськітоподібні блоки зсунуті один відносно іншого на половину ребра перовськітового куба. Октаедри ScO_6 стиснуті вздовж осі Z (довжини двох аксіальних зв'язків $\text{Sc}-\text{O}(1)$ становлять $0,186(2)$ нм) і зв'язані між собою лише вершинами, а кожен октаедр ScO_6 має чотири спільні вершини з октаедрами того самого одношарового блока.

В одношаровій ШПС SrEuScO_4 катіони стронцію та європію статистично розподілені в позиції на межі перовськітоподібного блока. Вісім атомів кисню поліедра $(\text{Sr}, \text{Eu})\text{O}_9$ (чо-

Таблиця 3. Міжатомні відстані, ступінь деформації (Δ) поліедрів $(\text{Sr}, \text{Eu})\text{O}_9$ та ScO_6 у кристалічній структурі SrEuScO_4

Поліедр	Атом — Атом	d , нм	Поліедр	Атом — Атом	d , нм
$(\text{Sr}, \text{Eu})\text{O}_9$	$(\text{Sr}, \text{Eu}) - \text{O}(1)$	$0,245(2)$	ScO_6	$\text{Sc} - 2\text{O}(1)$	$0,186(2)$
	$(\text{Sr}, \text{Eu}) - 4\text{O}(2)$	$0,273(1)$		$\text{Sc} - 4\text{O}(2)$	$0,202(2)$
	$(\text{Sr}, \text{Eu}) - 2\text{O}(1)$	$0,285(2)$		$(\text{Sc} - \text{O})_{\text{сеп}}$	$0,197$
	$(\text{Sr}, \text{Eu}) - 2\text{O}(1)$	$0,287(3)$		ΔScO_6	$15 \cdot 10^{-4}$
	$((\text{Sr}, \text{Eu}) - \text{O})_{\text{сеп}}$	$0,276$			
	$\Delta (\text{Sr}, \text{Eu})\text{O}_9$	$20 \cdot 10^{-4}$			

Примітка. Розрахунок ступеня деформації октаедрів MeO_n у кристалічній структурі SrEuScO_4 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) [9].

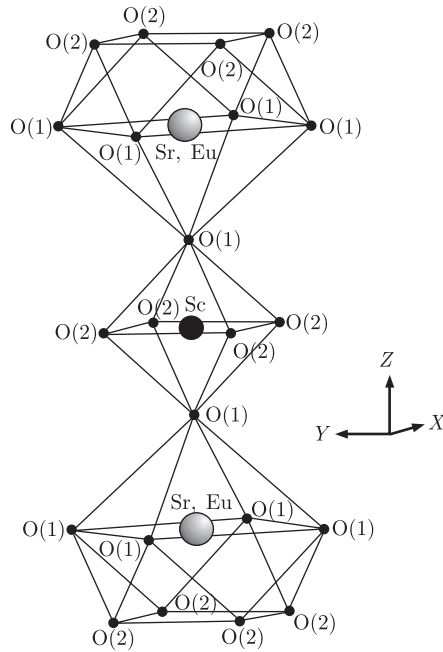


Рис. 3. Фрагмент структури SrEuScO_4 у вигляді октаєдрів ScO_6 та дев'ятивершинників $(\text{Sr}, \text{Eu})\text{O}_9$

тири $\text{O}(1)$ та чотири $\text{O}(2)$), які утворюють напівкубооктаєдр, належать до того ж блока, що і атоми (Sr, Eu) , а дев'ятий атом кисню ($\text{O}(1)$) є аксіальним аніоном октаєдра ScO_6 сусіднього перовськітоподібного блока. Довжина цього міжблочного зв'язку ($0,245(2)$ нм) найменша серед зв'язків $(\text{Sr}, \text{Eu})\text{—O}$ полієдра $(\text{Sr}, \text{Eu})\text{O}_9$ і наближається до мінімально відомих відстаней Sr—O (рис. 3).

Порівняння величин ступеня деформації міжблочних полієдрів $(\text{Sr}, \text{Eu})\text{O}_9$ в одношаровій ($n = 1$) ШПС SrEuScO_4 (див. табл. 3) і двошаровій ($n = 2$) ШПС синтезованого нами $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $\Delta(\text{EuO}_9) = 132 \cdot 10^4$) показує, що збільшення числа шарів октаєдрів ScO_6 у перовськітоподібних блоках ШПС скандатів $(\text{SrO})(\text{EuScO}_3)_n$ з одного до двох призводить до значного (більш ніж у 6 разів) зростання ступеня деформації полієдрів AO_9 . Можна очікувати, що в тришарових ($n = 3$) скандатах $(\text{SrO})(\text{LnScO}_3)_n$ ступінь деформації полієдрів AO_9 буде ще більшою, що призведе до руйнування ШПС і є, очевидно, причиною негативних результатів спроб синтезу тришарових ($n = 3$) скандатів $\text{SrLn}_3\text{Sc}_3\text{O}_{10}$.

Таким чином, термообробкою спільно закристалізованих нітратів вперше синтезовано одношаровий скандат SrEuScO_4 та визначено його кристалічну структуру. Отримані в даній роботі результати показали, що морфотропний перехід ШПС у ряду скандатів SrLnScO_4 ($\text{AA}^{\text{I}}\text{BO}_4$) викликаний в основному зближенням R_{Ln} до R_{Sc} , внаслідок чого, починаючи з $\text{Ln} = \text{Gd}$, стає можливим утворення замість сполук $\text{AA}^{\text{I}}\text{BO}_4$ із ШПС твердих розчинів $\text{AB}_{2-x}\text{A}^{\text{I}}_x\text{O}_4$ зі структурою типу CaFe_2O_4 (AB_2O_4).

1. Kim I.-S., Kawaji H., Itoh M., Nakamura T. Structural and dielectric studies on the new series of layered compounds, strontium lanthanum scandium oxides // Mat. Res. Bull. – 1992. – **27**, No 10. – P. 1193–1203.
2. Patel R., Simon C., Weller M. T. LnSrScO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ and Sm) systems and structure correlations for A_2BO_4 (K_2NiF_4) structure types // J. Solid State Chem. – 2007. – **180**, No 1. – P. 349–359.
3. Kim I.-S., Nakamura T., Itoh M. Humidity sensing effects of the layered oxides $\text{SrO}(\text{LaScO}_3)_n$ ($n = 1, 2, \infty$) // J. Ceram. Soc. Japan. Int. ed. – 1993. – **101**, No 7. – P. 779–782.

4. Марків В. Я., Белявіна Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. II Міжнар. конф. "КФМ 97". – Львів, 1997. – С. 260–261.
5. 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: МДНТП, 1984. – С. 21–36.
6. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. – Москва: Мир, 1987. – Т. 2. – С. 321–323.
7. Powder Diffraction File 2003. – PDF – 2, Database Sets 1–89.
8. Печарский В. К., Аксельруд Л. Г., Завалий П. Ю. О методе учета влияния преимущественной ориентации (текстуры) в порошковом образце при исследовании структуры вещества // Кристаллография. – 1987. – **32**, № 4. – С. 874–877.
9. 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 03.09.2008

Yu. A. Titov, N. M. Belyavina, V. Ya. Markiv, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanyk, Ya. A. Kravetska, V. P. Yashuk**

Synthesis and crystal structure of SrEuScO₄

The new scandate SrEuScO₄ has been synthesized by heat treatment of co-crystallized nitrates, and its crystal layer perovskite-like structure (LPS) has been determined by X-ray powder diffraction. The border of the morphotropic transition of LPS in the row of monoslab scandates of the SrLnScO₄ type has been defined, and its reasons have been analyzed.