

# КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$ ( $A^{II} = Ca, Sr$ )

*Чумак В.В., Тимов Ю.О., Белявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
chumak@ua.fm

Методом порошкової рентгенівської дифракції вперше проведено визначення кристалічної структури  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ), полікристалічні зразки яких були синтезовані термообробкою (1670 К,  $\tau = 2$  години) сумісноосаджених гідроксикарбонатів. Зйомка проводилась в дискретному режимі (крок сканування  $0,03^\circ$ , експозиція в точці 5 секунд) на мідному фільтрованому випромінюванні.

Дифракційні спектри  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) проіндексовано в ромбічній сингонії. Періоди елементарних комірок складають для  $CaLa_4Ti_5O_{17}$ :  $a = 3.8946(9)\text{\AA}$ ,  $b = 31.262(1)\text{\AA}$ ,  $c = 5.512(5)\text{\AA}$ ; для  $SrLa_4Ti_5O_{17}$ :  $a = 3.9101(4)\text{\AA}$ ,  $b = 31.320(3)\text{\AA}$ ,  $c = 5.5343(5)\text{\AA}$ . Систематика погасань дифракційних спектрів вказує на належність кристалічної структури вказаних титанатів до полярної групи симетрії  $P2nn$  або до центросиметричної групи  $Pmnn$ . Враховуючи вищезазначене, нами було проведено уточнення двох початкових моделей структури  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ): нецентросиметричної ( $P2nn$ ) і центросиметричної ( $Pmnn$ ), при побудові яких використані координати атомів в структурах  $Sr_5TiNb_4O_{17}$  (пр.гр.  $Pmnn$ ) та  $Sr_5Nb_5O_{17}$  (пр. гр.  $P2nn$ ).

Кінцеве значення фактору недостовірності  $R_w$  для нецентросиметричної групи ( $P2nn$ ) у  $CaLa_4Ti_5O_{17}$  дорівнює 0.064 при 240 незалежних відбиттях, а у  $SrLa_4Ti_5O_{17}$  0,066 при 241 незалежному відбитті. У центросиметричній групі ( $Pmnn$ )  $R_w$  для  $CaLa_4Ti_5O_{17}$  дорівнює 0.071, а у  $SrLa_4Ti_5O_{17}$  0,077 при тих же кількостях незалежних відбиттів. Склад обох сполук, уточнений при розрахунку за цими двома моделями їх структур відповідає (в межах похибки визначення) експериментально заданому. Враховуючи незначну різницю в величинах  $R_w$  обох моделей структури  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ), вибір між можливими центро- або нецентросиметричною просторовими групами досліджуваних сполук був здійснений шляхом аналізу значень частот полос їх інфрачервоних спектрів і спектрів комбінаційного розсіювання. Невиконання правила альтернативної заборони дозволяє вибрати для  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) полярну групу симетрії  $P2nn$ .

ШПС  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) утворені двомірними перовскітоподібними блоками, кожен з яких складається з п'яти шарів, сполучених вершинами деформованих октаєдрів  $TiO_6$ . Блоки зміщені один відносно одного вздовж осі  $X$  на половину ребра перовскітового кубу і послідовно чергуються вздовж осі  $Y$ . В ШПС  $CaLa_4Ti_5O_{17}$  відстані  $Ti - O$  знаходяться в межах від 1.83(3) до 2.11(6)  $\text{\AA}$ , а в ШПС  $SrLa_4Ti_5O_{17}$  в межах від 1.82(8) до 2.14(9)  $\text{\AA}$ .

Ступінь деформації октаєдрів  $TiO_6$  в структурі  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) мінімальна у октаєдрів, які розташовані в центрі перовскітоподібного блоку. Безпосередній зв'язок між октаєдрами  $TiO_6$  сусідніх перовскітоподібних блоків в ШПС  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) відсутній. Вони зв'язані між собою за допомогою зв'язків  $-O - A^{II}(1) - O - (A^{II} = Ca, Sr)$ . Координаційне число атому  $A^{II}(1) - 10$ , а внутрішньоблочних атомів  $A^{II}(2)$  і  $A^{II}(3) - 12$ .

Найбільш суттєва різниця між ШПС сполук  $CaLa_4Ti_5O_{17}$  і  $SrLa_4Ti_5O_{17}$  полягає в характері розподілу катіонів лужноземельного металу і РЗЕ в межах п'ятишарового перовскітоподібного блоку. На відміну від  $SrLa_4Ti_5O_{17}$ , де цей розподіл носить статистичний характер, в ШПС  $CaLa_4Ti_5O_{17}$  спостерігається переважна локалізація катіонів  $La^{3+}$  в зовнішніх шарах перовскітоподібного блоку.

На основі аналізу одержаних результатів, а також відомих даних про особливості ШПС  $NaCa_4Nb_5O_{17}$  і  $Ca_2Nd_4Ti_6O_{20}$  визначені основні фактори, які найбільш суттєво впливають на характер розподілу атомів типу  $A$  в ШПС сполук типу  $A_nV_nO_{3n+2}$ . Показано, що зростання різниці в величинах кристалічних електронегативностей атомів типу  $A$  сприяє їх статистичному розподілу в перовскітоподібних блоках ШПС.