

# Ein Beitrag zur Kristallstruktur von $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$ und $\text{Sr}_2\text{Sc}_{0,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_5$

M. Rath und Hk. Müller-Buschbaum

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstraße 40-60, W-2300 Kiel (Deutschland)

(Eingegangen am 14 Mai 1992)

## Abstract

Single crystals of (I)  $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$  and (II)  $\text{Sr}_2\text{Sc}_{0,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_5$  were prepared by high temperature reactions and investigated by the X-ray technique. (I) belongs to the  $\text{BaTiO}_3$  type ( $a = 5.7965 \text{ \AA}$ ;  $c = 14.5398 \text{ \AA}$ ; space group,  $D_{6h}^4 (P6_3/mmc)$ ;  $Z = 3$ ) and (II) show a cubic perovskite structure ( $a = 7.9078 \text{ \AA}$ ; space group,  $T_h^6 (Pa\bar{3})$ ;  $Z = 4$ ). The reinvestigation of (I) shows only one underoccupied point position of O(2). The substitution of  $\text{Ba}^{2+}$  by  $\text{Sr}^{2+}$  changes the 6L-type structure of (I) to the classic cubic perovskite with partially ordered occupation of octahedra holes of (II).

## Zusammenfassung

Einkristalle von (I)  $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$  und (II)  $\text{Sr}_2\text{Sc}_{0,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_5$  wurden durch Hochtemperaturreaktionen erhalten und röntgenographisch untersucht. (I) kristallisiert im hexagonalen  $\text{BaTiO}_3$ -Typ ( $a = 5,7965 \text{ \AA}$ ;  $c = 14,5398 \text{ \AA}$ ; Raumgruppe,  $D_{6h}^4 (P6_3/mmc)$ ;  $Z = 3$ ). (II) kristallisiert in einer kubischen Perowskitstruktur ( $a = 7,9078 \text{ \AA}$ ; Raumgruppe,  $T_h^6 (Pa\bar{3})$ ;  $Z = 4$ ). Die Nachuntersuchung von (I) zeigt im Gegensatz zur bisherigen Auffassung nur eine unterbesetzte Punktlage für O(2). Der Austausch von  $\text{Ba}^{2+}$  durch  $\text{Sr}^{2+}$  verändert die 6L-Struktur von (I) zum klassischen kubischen Perowskit mit partiell geordneter Besetzung der Oktaederlücken in (II).

## 1. Einleitung

Zu den gut untersuchten Oxometallaten der Erdalkalimetalle (A) mit der Summenformel  $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} \equiv$  dreiwertige Haupt- oder Nebengruppenmetalle) gehören unter anderen Brownmillerite wie  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  [1, 2],  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  [3–5],  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  [6, 7],  $\text{Sr}_2\text{In}_2\text{O}_5$  [8],  $\text{Ba}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$  [9] und solche Stoffe wie  $\text{Ba}_2\text{LaMO}_5$  ( $\text{M} \equiv \text{Al, Ga}$ ), die im  $\text{Cs}_3\text{CoO}_5$ -Typ [10] kristallisieren. Daneben gibt es Substanzen der Zusammensetzung  $\text{Ba}_2\text{LnMO}_5$  mit  $\text{Ln} \equiv \text{Nd–Lu}$ , die einen vom  $\text{Cs}_3\text{CoO}_5$ -Typ abweichenden Aufbau [11] zeigen. Einen eigenen Strukturtyp bildet die Hochtemperaturform  $\alpha\text{-Ba}_2\text{ScAlO}_5$  [12], der sich durch statistisch unterbesetzte Punktlagen in der  $\text{O}^{2-}$ -Teilstruktur auszeichnet. Dieser Befund bedarf einer näheren Untersuchung, da die bisherige Zuordnung von  $\text{O}^{2-}$  in Verbindung mit den beobachteten sehr großen Temperaturfaktoren diesen Ausschnitt der Kristallstruktur nur unvollkommen beschreibt. Bekannt ist ferner der Aufbau der Tieftemperaturform  $\beta\text{-Ba}_2\text{ScAlO}_5$  [13], der unabhängig auch an  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  [14] beobachtet wurde.

Unbekannt sind Verbindungen zu den letztgenannten Kristallstrukturen mit den kleineren Erdalkalimetallen

und solche mit unterschiedlichen Mengen an  $\text{Sc}^{3+}$  neben  $\text{Al}^{3+}$  auf den wiederum statistisch besetzten Oktaederplätzen.

Vorliegender Beitrag berichtet über eine Studie an  $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$  sowie über eine Phase mit unterschiedlichen Anteilen an  $\text{Sc}^{3+}$  und  $\text{Al}^{3+}$ , die zugleich erstmals das kleinere Erdalkalimetallion  $\text{Sr}^{2+}$  enthält.

## 2. Darstellung von (I) $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$ - und (II) $\text{Sr}_2\text{Sc}_{0,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_5$ -Einkristallen mit anschließender röntgenographischer Untersuchung

Zur Darstellung von (I) wurden  $\text{BaCO}_3:\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3 = 4:1:1$ , für (II) entsprechend  $\text{SrCO}_3:\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3 = 4:1:1$  innig vermengt, zu Tabletten verpreßt und 48 h bei  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  getempert. Anschließend wurde die Temperatur auf  $1650 \text{ }^\circ\text{C}$  gesteigert, 8 Tage aufrecht erhalten und anschließend mit einer Abkühlrate von  $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  bis auf  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Auf der Tablettenoberfläche hatten sich jeweils gelbe Kristalle gebildet, die mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) analytisch untersucht wurden. Das Verhältnis der Elemente wurde mit stan-

TABELLE 1. Kristallographische Daten und Meßbedingungen für (I)  $Ba_2ScAlO_5$  und (II)  $Sr_2Sc_{0,5}Al_{1,5}O_5$ 

	(I)	(II)
Kristallsystem	hexagonal	kubisch
Raumgruppe	$D_{6h}^4$ ( $P6_3/mmc$ )	$T_h^6$ ( $pa3$ )
Gitterkonstanten (Å)		
<i>a</i>	5,7965(9)	7,9078(4)
<i>c</i>	14,539(28)	
Zellvolumen <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	423,08	494,50
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	3	4
Diffraktometer	4-Kreis, Philips-STOE PW 1100	4-Kreis, Siemens AED2
Strahlung, Monochromator	Mo $K\alpha$ , Graphit	
Korrekturen	Untergrund-, Polarisations- und Lorentzfaktor, Psi Scan Program, EMPIR [15]	
2 $\theta$ -Bereich (deg)		5–70°
Abtastung		$\Omega/2\theta$
Schrittweite 2 $\theta$ (deg)		0,04
Zeit/Schritt (s)	1,0–4,0	1,0–8,0
Anzahl gemessener Reflexe	660	432
Anzahl verwendeter Reflexe	237 ( $F_o > 3\sigma(F_o)$ )	96 ( $F_o > 1\sigma(F_o)$ )
Parameteranzahl	16	15
Gütefaktor bei isotroper Verfeinerung		
<i>R</i>	0,058	0,091
<i>R<sub>w</sub></i>		0,054
$w = 0,1788/\sigma^2(F)$ ;		
$R_w = \sum w^{1/2}( F_o  -  F_c )/\sum w^{1/2} F_o $ .		

TABELLE 2. Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren für (I)  $Ba_2ScAlO_5$  beziehungsweise (II)  $Sr_2Sc_{0,5}Al_{1,5}O_5$ 

	Lage	<i>X/A</i>	<i>Y/A</i>	<i>Z/C</i>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )
(I)					
Ba(1)	2b	0,0	0,0	0,25	1,33(5)
Ba(2)	4f	0,3333	0,6667	0,5844(2)	1,25(3)
Sc	2a	0,0	0,0	0,0	0,30(9)
0,25Sc/0,75Al	4f	0,3333	0,6667	0,1447(5)	1,13(10)
O(1)	12k	0,167(2)	0,334(4)	0,088(1)	1,28(17)
0,5 O(2)	6h	0,490(7)	0,980(13)	0,25	1,12(24)
(II)					
Sr	8c	0,2555(26)	0,2556(3)	0,2556(3)	1,51(15)
0,5Sc/0,5Al	4b	0,5	0,5	0,5	1,88(45)
Al	4a	0,0	0,0	0,0	1,58(52)
0,833O	24d	0,226(4)	0,011(7)	0,014(6)	4,01(53)

Standardabweichungen in Klammern.

dardfreier Meßtechnik für (I) zu Ba:Sc:Al = 2:1:1, beziehungsweise für (II) zu Sr:Sc:Al = 2:0,5:1,5 bestimmt.

Mit Weissenbergaufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die Gitterkonstanten und systematisch beobachteten Reflexe bestimmt. Die kristallographischen Daten und die Meßbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Tabelle 2 enthält die mit dem Program SHELX-76 [16] verfeinerten Parameter. Die sich aus den Parametern ergebenden

Metall-Sauerstoff-Abstände sind in Tabelle 3 aufgeführt.

### 3. Diskussion

Die röntgenographische Nachuntersuchung von  $\alpha$ - $Ba_2ScAlO_5$  zeigt, daß die ursprüngliche Strukturauflösung [12] den Aufbau dieser Hochtemperaturform

TABELLE 3. Interatomare Abstände für (I)  $Ba_2ScAlO_5$  und (II)  $Sr_2Sc_{0,5}Al_{1,5}O_5$ 

(I)		(II)	
Atome	Interatomare Abstände (Å)	Atome	Interatomare Abstände (Å)
Ba(1)–O(1)	2,894(17) (6×)	Sr–O	2,747(7) (3×)
–O(2)	2,903(37) (6×)		2,796(9) (3×)
			2,804(7) (3×)
Ba(2)–O(1)	2,899(12) (6×)		2,862(7) (3×)
–O(1)	3,009(17) (3×)		
–O(2)	3,028(29) (3×)		
Sc–O(1)	2,118(20) (6×)	Sc/Al–O	2,159(4) (6×)
Sc/Al–O(1)	1,851(54) (3×)	Al–O	1,797(4) (6×)
–O(2)	2,154(64) (3×)		

Standardabweichungen in Klammern.

richtung wiedergibt. Abbildung 1 zeigt die Polyederanordnung im Bereich einer Elementarzelle. Die isoliert zueinander auftretenden Oktaeder um  $Sc^{3+}$  (weit schraffiert) sind durch flächenverknüpfte Oktaederdoppel (eng schraffiert) zu einer lockeren Gerüststruktur verbunden. Die  $M_2O_9$ -Oktaederdoppel sind statistisch mit  $Sc^{3+}$  und  $Al^{3+}$  im Verhältnis 0,25:0,75 besetzt. Die eingelagerten  $Ba^{2+}$ -Ionen ergänzen zu einer Atomverteilung, wie sie in den 6L-Perowskiten beobachtet wurde.

Ein interessanter Gesichtspunkt am  $\alpha$ - $Ba_2ScAlO_5$ -Typ ist das in der Einleitung erwähnte lokale Sauerstoffdefizit. Zu dessen Erklärung wurden Unterbesetzungen und wegen der großen Temperaturfaktoren ( $B=3,8$ ; anisotrop  $B_{11}=2,9$ ;  $B_{33}=6,7$ ) hohe Mobilität der  $O^{2-}$ -Ionen angenommen [12]. Vorliegende Untersuchung zeigt, daß infolge der vom 6L-Perowskit ( $Ba_2Ti_2O_6$ ) abweichenden Zusammensetzung von  $Ba_2ScAlO_5$  das gesamte Defizit an  $O^{2-}$  von einer Sauerstoffsicht bei  $z=0,25/0,75$  getragen wird. Unter Berücksichtigung der Röntgenreflexe  $F_o > 6\sigma(F_o)$  finden wir ebenfalls zusätzliche Elektronendichtemaxima in dieser Sauerstoffsicht. Diese können in Verbindung mit den interatomaren Abstände jedoch nur alternativ besetzt sein. Werden jedoch auch intensitätsschwache Reflexe ( $F_o > 1\sigma(F_o)$ ) hinzugenommen, so ist in den Fouriersynthesen für O(2) nur noch ein Elektronendichtemaximum zu beobachten. Der Wert des Temperaturfaktors verbessert sich auf  $B=1,12$  und das Sauerstoffdefizit beschränkt sich auf eine definierte Lage.

Überraschend war das Ergebnis des Austausches von  $Ba^{2+}$  gegen  $Sr^{2+}$  bei gleichzeitiger Verschiebung des Verhältnisses Sc:Al von 1:1 zu 0,25:0,75. Die Röntgenstrukturanalyse von  $Sr_2Sc_{0,5}Al_{1,5}O_5$  zeigt, daß diese

Phase nicht mit  $\alpha$ - $Ba_2ScAlO_5$  isotyp ist, sondern zu den kubischen Perowskiten gehört. Auch hier sind die Ionen  $Sc^{3+}$ - und  $Al^{3+}$ -Ionen partiell geordnet, jedoch in inverser Weise. In  $Ba_2ScAlO_5$  enthält die geordnet besetzte Punktlage nur  $Sc^{3+}$ - in  $Sr_2Sc_{0,5}Al_{1,5}O_5$  dagegen nur  $Al^{3+}$ -Ionen, so daß bei der letztgenannten Substanz kleinere (eng schraffiert) und größere Oktaeder (weit schraffiert) entstehen. Ähnliche Größenunterschiede der Polyeder zeigte  $Sr_2BiNdO_6$  [17], jedoch mit total geordneter Verteilung von  $Bi^{3+}$  und  $Nd^{3+}$ .

Für die in  $Sr_2Sc_{0,5}Al_{1,5}O_5$  vorgegebene Ordnung von  $Al^{3+}$  auf die Punktlage 4a und statistische Besetzung mit  $Sc^{3+}/Al^{3+}$  von Punktlage 4b ergibt sich eine Einschränkung der Phasenbreite für  $Sr_2Sc_{2-x}Al_xO_5$  auf  $x \geq 1,0$ . Unterschreitet  $x$  den Wert von 1,0 muß  $Sc^{3+}$  die kleinen Oktaeder mitbesetzen.

Der Vergleich mit Abb. 1 zeigt, daß durch den Austausch von  $Ba^{2+}$  gegen  $Sr^{2+}$  das günstige Größenverhältnis der  $Ba^{2+}$ -Ionen zu den flächenverknüpften  $M_2O_9$ -Oktaederdoppeln gestört wird. Der  $\alpha$ - $Ba_2ScAlO_5$ -Typ wird durch den Einbau von  $Sr^{2+}$  zugunsten der kubischen Perowskitstruktur verlassen womit zugleich erklärt wird, weshalb es bisher nicht gelungen ist einen Mischkristall der Formel  $BaSrScAlO_5$  darzustellen.

$Sr_2Sc_{0,5}Al_{1,5}O_5$  weist ebenfalls ein Sauerstoffdefizit auf. Unter Bezug auf die große Elementarzelle von

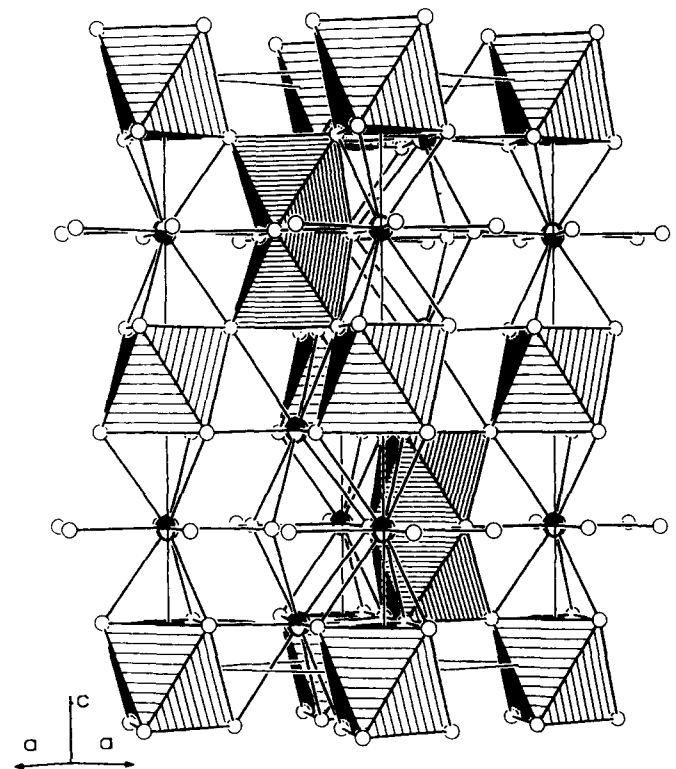


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Polyederverknüpfung im Bereich einer Elementarzelle von  $\alpha$ - $Ba_2ScAlO_5$ . Die eng schraffierten Oktaeder sind mit  $Sc^{3+}$  und  $Al^{3+}$ , die weit schraffierten mit  $Sc^{3+}$  besetzt: große Kugel mit Segment,  $Ba^{2+}$ ; kleine offene Kugel,  $O^{2-}$ .

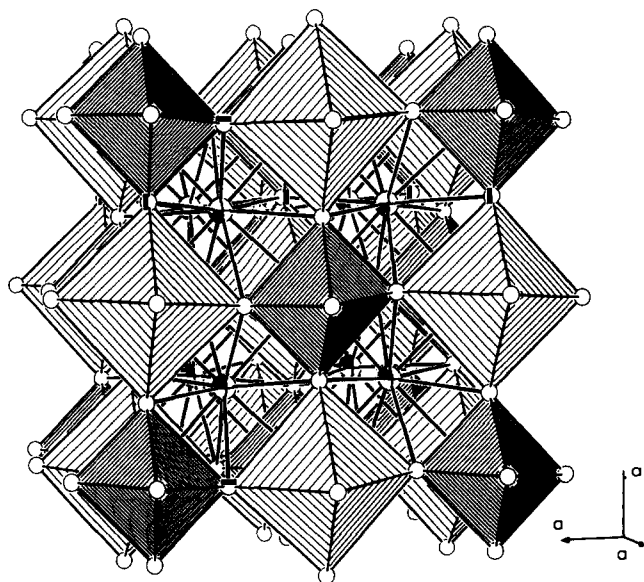


Abb. 2. Perspektivische Darstellung der Polyederverknüpfung von  $Sr_2Sc_{0,5}Al_{1,5}O_5$ . Die eng schraffierten Oktaeder sind mit  $Al^{3+}$ , die weit schraffierten mit  $Sc^{3+}:Al^{3+} = 1:1$  besetzt; große Kugel mit Segment,  $Sr^{2+}$ ; kleine offene Kugel,  $O^{2-}$ .

Abb. 2 verteilt sich der Unterschub von 4  $O^{2-}$  gleichmäßig über die Punktlage 24d.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage VAX 8550 der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [18, 19] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich technische Zusammenarbeit mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-, des Autors und Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln.

## Literatur

- 1 E. F. Bertaut, P. Bluhm und A. Sagmieres, *Acta Crystallogr.*, **12** (1959) 149.
- 2 A. A. Colville, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **26** (1970) 1469.
- 3 P. K. Gallacher, J. B. MacChesney und P.N.E. Buchenau, *J. Chem. Phys.*, **41** (1964) 2429.
- 4 P. K. Gallacher, J. B. MacChesney und P. N. E. Buchenau, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) 516.
- 5 M. Harder und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, **464** (1980) 169.
- 6 D. K. Smith, *Acta Crystallogr.*, **15** (1962) 1142.
- 7 A. A. Colville und S. Geller, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **27** (1971) 2311.
- 8 R. v. Schenck und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, **396** (1973) 113.
- 9 R. v. Schenck und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, **405** (1974) 197.
- 10 M. Mannsmann, *Z. anorg. allg. Chem.*, **339** (1965) 52.
- 11 E. V. Antipov, L. N. Lykova und L. M. Kovba, *Koord. Khim.*, **11** (1985) 1151.
- 12 E. V. Antipov, R. V. Shpanchenko, L. N. Lykova und L. M. Kovba, *Sov. Phys.-Crystallogr.*, **35** (1) (1990) 129.
- 13 R. V. Shpanchenko, E. V. Antipov, L. N. Lykova und L. M. Kovba, *Vestn. Mosk. Univ., Khim.*, **31** (1990) 555.
- 14 Hk. Müller-Buschbaum und M. Abed, *Z. anorg. allg. Chem.*, **591** (1990) 174.
- 15 EMPIR, *Psi-Scan Programm*, Stoe, Darmstadt.
- 16 G. M. Sheldrick, *SHELX76, Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge, 1976.
- 17 A. Lenz und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, **161** (1990) 141.
- 18 C. K. Johnson, *Rep. ONRL-3794*, Oak Ridge National Laboratory, TN, 1965.
- 19 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel, 1982.