

УДК 546.42'65'631

Ю.О. Тітов ^a, Н.М. Білявіна ^a, М.С. Слободяник ^a, В.В. Чумак ^b, О.І. Наконечна ^a

СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ІЗОВАЛЕНТНОЗАМІЩЕНИХ ШАРУВАТИХ СКАНДАТІВ $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$

^a Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна^b Житомирський державний університет ім. Івана Франка, м. Житомир, Україна

Встановлені умови ізовалентного заміщення атомів лантану на атоми диспрозію в А-позиції двошарової перовськітоподібної структури $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ по типу $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$; $0 \leq x \leq 1,6$. Зразки з $x \geq 1,7$ неодноразові і містять низку додаткових фаз, основною з яких є фаза з кубічною структурою ($a \approx 1,06$ нм). Методом Рітвельда визначена ромбічна (просторова група Fmmm) кристалічна структура фаз складу $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ зі ступенями заміщення атомів лантану, рівними 0,5, 1,0 і 1,5. Основою кристалічної структури $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ є двовимірні (нескінчені в площині XY) перовськітоподібні блоки, які складаються з двох шарів, сполучених вершинами деформованих октаєдрів ScO_6 . Сусідні блоки розділені шаром полієдрів A_2O_9 ($\text{A}_2 = \text{Sr} + \text{Ln}$ ($x=0, 0,5$ і $1,0$) або Ln ($x=1,5$)) таким способом, що безпосередні зв'язки $\text{Sc}-\text{O}-\text{Sc}$ між октаєдрами сусідніх блоків відсутні. Блоки зв'язані між собою за допомогою зв'язків $\text{O}-\text{A}_2-\text{O}$. Вісім атомів кисню полієдру A_2O_9 належать до того ж блоку, що і атоми A_2 , а дев'ятий атом кисню належить сусідньому блоку. Атоми A_1 ($\text{A}_1 = \text{Sr} + \text{La}$ ($x=0, 0,5$ і $1,0$) або лише Sr ($x=1,5$)) знаходяться в позиції 4b у внутрішньоблокових пустотах шаруватої перовськітоподібної структури $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$, а їх координаційний полієдр являє собою деформований кубооктаєдр AlO_{12} . Встановлено, що ізовалентне заміщення атомів лантану на менші за розміром атоми диспрозію приводить до поступової зміни характеру розподілу атомів стронцію і лантанідів в міжблоковій (8i) і внутрішньоблоковій (4b) позиціях структури $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$: від частково упорядкованого ($x=0$) до повністю упорядкованого ($x=1,5$). При цьому атоми диспрозію заміщують атоми стронцію на межі блоків, а зменшення вмісту атомів лантану у внутрішньоблоковій позиції 4b компенсується входженням в цю позицію атомів стронцію. Аналіз особливостей будови фаз $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ показав, що збільшення ступеня ізовалентного заміщення атомів лантану приводить до суттєвого (більш ніж в два рази) збільшення ступеня деформації міжблокових полієдрів A_2O_9 і зменшенню довжини міжблокової відстані A_2-O . Такі структурні зміни, які приводять до дестабілізації міжблокової «зшивки», є одними з основних факторів руйнування шаруватої перовськітоподібної структури фаз $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ при $x > 1,6$ і обумовлюють відсутність скандату $\text{SrDy}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$. Одержані дані про взаємозв'язки склад-особливості будови шаруватої перовськітоподібної структури можуть бути використані для цілеспрямованого регулювання структурно залежних властивостей фаз типу $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$.

Ключові слова: сполуки типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, шарувата перовськітоподібна структура, рентгенівська порошкова дифрактометрія, ізоморфізм, тверді розчини.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-127-6-228-235

Вступ

Синтез та дослідження нових сполук загального складу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ (n – число шарів октаєдрів BO_6 у перовськітоподібному блоці) з ша-

руватою перовськітоподібною структурою (ШПС) мають як теоретичне, так і практичне значення оскільки представникам цього сімейства притаманний широкий спектр цінних вла-

стивостей (зокрема, таких як люмінесцентні, резистивні, надпровідні, значний магнітоопір, сегнетоелектричні властивості, каталітична активність, тощо) [1–7].

Одним із дієвих способів впливу на будову і, відповідно, на структурно залежні властивості оксидних матеріалів є ізоморфні заміщення атомів в їх структурі. На даний час досить детально встановлено характер впливу ізоморфних заміщень на будову ШПС ряду одношарових ($n=1$) ізовалентнозаміщених фаз типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($Sr_{1-x}Ca_xLaInO_4$ [8], $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaScO_4$ [9], $SrLa_{1-x}Ln^I_xInO_4$ ($Ln=Nd, Sm$) [10,11] та $SrNdSc_{1-x}In_xO_4$ [12]). Зважаючи на те, що функціональні характеристики сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ суттєво залежать від числа (n) шарів октаєдрів BO_6 в перовськітоподібному блоці [2,3,7], безсумнівний інтерес становить встановлення взаємозв'язків склад–особливості будови також і для двошарових ($n=2$) представників сполук та фаз типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з ШПС. Проте, досі таке дослідження здійснено лише для індатів складу $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ [13].

Мета даної роботи – синтез, визначення будови двошарової кристалічної структури ізовалентнозаміщених фаз $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ та встановлення взаємозв'язків склад–особливості будови їх ШПС. Використання такого типу заміщення дозволяє визначити вплив саме розмірного фактора на будову ШПС, оскільки атоми La і Dy відрізняються лише розмірами, а за більшістю решти характеристик є повними аналогами.

Методика експерименту

Синтез скандатів $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ проводився шляхом спільної кристалізації (випаровування при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів нітратів Sr, La, Dy та Sc зі співвідношенням $Sr:La:Dy:Sc=1:(2-x):x:2$, з наступним термообробленням одержаного продукту на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів нітрогену. Отриману таким способом шихту перетирали, пресували у вигляді дисків та піддавали термообробленню при 1570 К до досягнення незмінного фазового складу. Як вихідні у роботі використано нітрати Sr, La, Dy та Sc марок «х.ч.».

Рентгенівські дифракційні спектри полікристалічних зразків записано на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 в дискретному режимі (крок сканування $0,02^\circ$, експозиція в точці 7 с, інтервал кутів $2\theta=20-75^\circ$) на мідному фільтрованому (дуговий графітовий монохроматор перед лічильником) CuK_α випромінюванні. Кристалічна

структура одержаних зразків визначена методом Рітвельда. Первинні оброблення дифракційних спектрів та структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу, як описано в [14].

Результати та їх обговорення

Результати рентгенівського дослідження кристалічних продуктів термообробки спільно закристиалізованих нітратів Sr, La, Dy та Sc показали існування широкого ($0 \leq x \leq 1,6$) діапазону фаз з двошаровою ШПС. Зразки валового складу $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ з $x \geq 1,7$ багатозональні і містять поряд з фазою з ШПС також фазу з кубічною структурою ($a \approx 1,06$ нм) (вірогідно на основі Dy_2O_3) та домішки неідентифікованих фаз.

Дифрактограми $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ з ШПС подібні до дифрактограм незаміщеного $SrLa_2Sc_2O_7$ (пр. гр. Fmmm [15]). Їх індексування показало належність ШПС $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ до ромбічної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ з ШПС (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 наступним просторовим групам: центросиметричній Fmmm та нецентросиметричним Fmm2 і F222. Тест на генерацію сигналу другої оптичної гармоніки лазерного випромінювання показав, що інтенсивність сигналів $I_{2\omega}$ для фаз $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ має той же порядок, що і для центросиметричного $SrLa_2Sc_2O_7$. Це дозволяє однозначно віднести кристалічну структуру фаз $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ до центросиметричної просторової групи симетрії Fmmm. Лінійний характер залежності $V_{ел.ком} = f(x)$ для фаз $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ з ШПС дозволяє розглядати їх як обмежену низку твердих розчинів.

За об'єкти дослідження впливу ізовалентного заміщення атомів лантану на особливості будови ШПС були вибрані фази складу $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ з $x=0,5, 1,0$ та $1,5$.

Враховуючи подібність дифрактограм фаз $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ з ШПС та скандату $SrLa_2Sc_2O_7$, первинне оцінювання координатних параметрів атомів для вихідних моделей структур фаз $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ ($x=0,5, 1,0$ та $1,5$) здійснено за відомими структурними даними для скандату $SrLa_2Sc_2O_7$ [15] (пр. гр. Fmmm). Співставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність. Результати уточнення моделей структури фаз $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ ($x=0,5, 1,0$ та $1,5$) надано в табл. 1, 2 і на рис. 1. Уточнені шляхом розрахунку структури складу скандатів $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ в межах похибки визначення

Таблиця 1

Структурні дані $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$

Позиція	Атом	$SrLa_2Sc_2O_7$ [15]			$SrLa_{1,5}Dy_{0,5}Sc_2O_7$			$SrLaDySc_2O_7$			$SrLa_{0,5}Dy_{1,5}Sc_2O_7$		
		Заповнення	X	Y	Z	Заповнення	X	Y	Z	Заповнення	X	Y	Z
4b	Sr1	0,59(2)	0	0	0,5	0,77(2)	0	0	0,5	0,85(2)	0	0	0,5
	La1	0,41(2)				0,23(2)				0,15(2)			
8i	Sr2	0,21(2)	0	0	0,3141(3)	0,11(2)	0	0	0,3125	0,08(2)	0	0	
	La2	0,79(2)				0,64(2)				0,42(2)			
	Dy2	–	–	–	–	0,25(2)				0,50(2)			
8c	Sc	1	0	0	0,1002(3)	1	0	0	0,1051	1	0	0	0,1066
4a	O1	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0
8i	O2	1	0	0	0,206(2)	1	0	0	0,206	1	0	0	0,210
16j	O3	1	0,25	0,25	0,107(2)	1	0,25	0,25	0,124	1	0,25	0,25	0,127
Просторова група		Fm $\bar{3}m$ (№ 69)			Fm $\bar{3}m$ (№ 69)			Fm $\bar{3}m$ (№ 69)			Fm $\bar{3}m$ (№ 69)		
Періоди кристалічної ґратки, нм		a=0,5774(2)(2) b=0,5737(2) c=2,0537(7)			a=0,5763(3) b=0,5769(2) c=2,0418(6)			a=0,5752(2) b=0,5750(1) c=2,0233(5)			a=0,5747(4) b=0,5721(3) c=2,0007(9)		
Незалежні відбиття		63			64			63			63		
Загальний В ізотропний В фактор (нм ²)		0,7(1)·10 ⁻²			1,65(7)·10 ⁻²			1,71(6)·10 ⁻²			1,12(7)·10 ⁻²		
Фактор недостовірності R _w		0,061			0,054			0,043			0,050		

Таблиця 2

Міжатомні відстані (d) та ступені деформації (Δ) поліедрів (Sr,La,Dy)O₆ і ScO₆ в кристалічній структурі SrLa₂Sc₂O₇ і SrLa_{2-x}Dy_xSc₂O₇

SrLa ₂ Sc ₂ O ₇ [15]		SrLa _{1,5} Dy _{0,5} Sc ₂ O ₇		SrLaDySc ₂ O ₇		SrLa _{0,5} Dy _{1,5} Sc ₂ O ₇	
Атом-атом	d, нм	Атом-атом	d, нм	Атом-атом	d, нм	Атом-атом	d, нм
(Sr,La)1-2O1	0,287(3)	(Sr,La)1-2O1	0,288(2)	(Sr,La)1-2O1	0,288(2)	Sr1-2O1	0,286(2)
(Sr,La)1-2O1	0,289(3)	(Sr,La)1-2O1	0,289(2)	(Sr,La)1-2O1	0,288(3)	Sr1-2O1	0,287(2)
(Sr,La)1-8O3	0,299(2)	(Sr,La)1-8O3	0,325(3)	(Sr,La)1-8O3	0,325(2)	Sr1-8O3	0,325(3)
Середня відстань (Sr,La)1-O	0,295	Середня відстань (Sr,La)1-O	0,313	Середня відстань (Sr,La)1-O	0,313	Середня відстань Sr1-O	0,312
Δ (Sr,La)1O ₁₂	$3 \cdot 10^{-4}$	Δ (Sr,La)1O ₁₂	$30 \cdot 10^{-4}$	Δ (Sr,La)1O ₁₂	$31 \cdot 10^{-4}$	Δ Sr1O ₁₂	$34 \cdot 10^{-4}$
(Sr,La)2-O2	0,222(2)*	(Sr,La,Dy)2-O2	0,218(1)*	(Sr,La,Dy)2-O2	0,210(2)*	(La,Dy)2-O2	0,200(1)*
(Sr,La)2-4O3	0,260(2)	(Sr,La,Dy)2-4O3	0,242(2)	(Sr,La,Dy)2-4O3	0,240(2)	(La,Dy)2-4O3	0,239(1)
(Sr,La)2-2O2	0,290(1)	(Sr,La,Dy)2-2O2	0,291(2)	(Sr,La,Dy)2-2O2	0,290(2)	(La,Dy)2-2O2	0,289(3)
(Sr,La)2-2O2	0,292(1)	(Sr,La,Dy)2-2O2	0,291(3)	(Sr,La,Dy)2-2O2	0,290(2)	(La,Dy)2-2O2	0,290(2)
Середня відстань (Sr,La)2-O	0,270	Середня відстань (Sr,La,Dy)2-O	0,261	Середня відстань Sr,La,Dy)2-O	0,259	Середня відстань (La,Dy)2-O	0,257
Δ (Sr,La)2O ₉	$68 \cdot 10^{-4}$	Δ (Sr,La,Dy)2O ₉	$112 \cdot 10^{-4}$	Δ (Sr,La,Dy)2O ₉	$127 \cdot 10^{-4}$	Δ (La,Dy)O ₉	$147 \cdot 10^{-4}$
Sc-4O3	0,204(1)	Sc-4O3	0,208(2)	Sc-4O3	0,207(1)	Sc-4O3	0,207(2)
Sc-O1	0,206(2)	Sc-O1	0,215(3)	Sc-O1	0,214(2)	Sc-O1	0,213(3)
Sc-O2	0,217(3)	Sc-O2	0,206(2)	Sc-O2	0,207(1)	Sc-O2	0,207(1)
Середня відстань Sc-O	0,207	Середня відстань Sc-O	0,209	Середня відстань Sc-O	0,209	Середня відстань Sc-O	0,208
Δ ScO ₆	$5 \cdot 10^{-4}$	Δ ScO ₆	$2 \cdot 10^{-4}$	Δ ScO ₆	$2 \cdot 10^{-4}$	Δ ScO ₆	$1 \cdot 10^{-4}$

Примітки: розрахунок ступеня деформації октаедрів MeO_n виконано за формулою: $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$ (R_i – відстань Me-O, \bar{R} – середня відстань Me-O, n – координаційне число); * – міжблочна відстань.

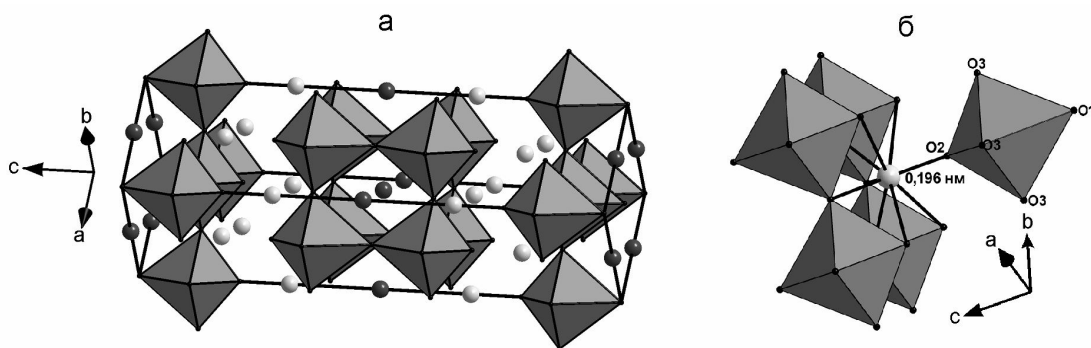


Рис. 1. Кристалічна структура SrLaDySc₂O₇ у вигляді октаедрів ScO₆ та атомів (Sr, La)1 (темні кружечки) і атомів (Sr,La,Dy)2 (світлі кружечки) (а) та будова міжблокової границі в ШПС SrLa_{0,5}Dy_{1,5}Sc₂O₇ у вигляді октаедрів ScO₆ і атомів (La,Dy)2 (світлий кружечок) (б)

відповідають експериментально заданим.

Кристалічна структура SrLa_{2-x}Dy_xSc₂O₇ (x=0,5, 1,0 та 1,5) є шаровою і утворена двовимірними (нескінченними в напрямках осей X і Y) перовськітоподібними блоками, кожен з яких складається з двох шарів деформованих окта-

едрів ScO₆ (рис. 1,а). Октаедри ScO₆ в блоках з'єднані лише вершинами, причому кожний октаедр має п'ять спільних вершин з суміжними октаедрами одного і того ж блоку. В напрямку діагоналі площини XY сусідні блоки зміщені один відносно іншого на половину ребра пе-

ровськітового кубу і чергуються один з одним.

Сусідні перовськітоподібні блоки в ШПС $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ розділені шаром поліедрів A_2O_9 ($\text{A}_2=\text{Sr}+\text{Ln}$ ($x=0, 0,5$ та 1), або $\text{A}_2=\text{Ln}$ ($x=1,5$)), і утримуються разом за допомогою міжблокових зв'язків $-\text{O}-\text{A}_2-\text{O}-$. Вісім атомів кисню поліедру A_2O_9 (чотири O_2 та чотири O_3) належать до того ж блока, що і атоми A_2 , а дев'ятий атом кисню (O_2) належить до сусіднього блока (рис. 1,б). При цьому довжина зазначеного міжблокового зв'язку A_2-O_2 (0,222–0,200 нм) найменша серед усіх зв'язків поліедра A_2O_9 . Слід зазначити, що із дев'яти атомів кисню поліедра A_2O_9 чотири атоми O_2 розташовані на значно більших відстанях (0,289(3)–0,292(1) нм (табл. 2)) від атома типу A_2 ніж решта, тому (з врахуванням наявності одного дуже короткого міжблокового зв'язку A_2-O_2) координаційне число центральних атомів в поліедрі A_2O_9 можна розглядати як $1+4+4$. У внутрішньоблокових пустотах ШПС $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ в позиції 4b розташовані кубооктаедри A_1O_{12} ($\text{A}_1=\text{Sr}+\text{La}$ ($x=0, 0,5$ і 1), або лише Sr ($x=1,5$)) (табл. 2).

Співставлення заповнюваності атомами Sr , La і Dy міжблокової (8i) та внутрішньоблокової (4b) позицій в ШПС $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ показало, що зі збільшенням ступеня заміщення атомів лантану на атоми диспрозію має місце поступова зміна характеру розподілу атомів стронцію та рідкісноземельних елементів (РЗЕ) в ШПС: від частково упорядкованого ($x=0$) до повністю упорядкованого ($x=1,5$) (табл. 2). Це відбувається за рахунок входження менших за розміром атомів диспрозію лише в міжблокову позицію 8i із од-

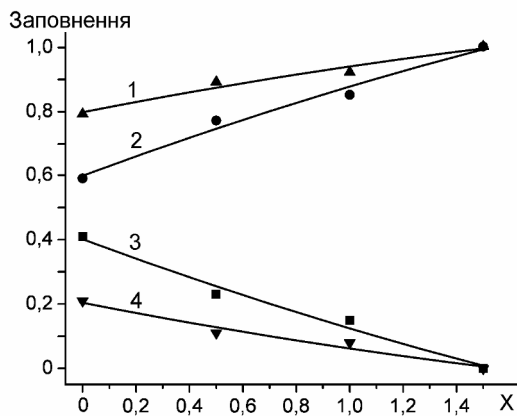


Рис. 2. Залежності заповнення в ШПС $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ міжблокової позиції 8i атомами РЗЕ ($\text{La}+\text{Dy}$) (1) і атомами Sr (4) та внутрішньоблокової позиції 4b атомами Sr (2) і атомами La (3) від ступеня заміщення атомів Лантану (значення x)

ночасним зменшенням вмісту великих атомів стронцію на межі блоків (рис. 2). Одночасно, зі зменшенням вмісту атомів лантану у фазах $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$, його частка в внутрішньоблоковій позиції 4b заповнюється атомами стронцію (табл. 2, рис. 2). Збільшення вмісту менших атомів диспрозію в міжблоковій позиції 8i ШПС $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ позиції обумовлює зменшення розмірів поліедрів A_2O_9 (рис. 3).

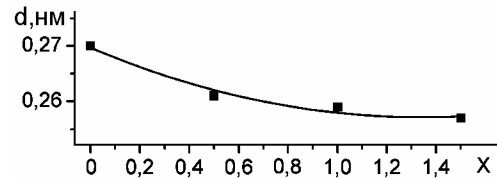


Рис. 3. Залежності довжини середньої відстані A_2-O в поліедрах AO_9 ШПС фаз $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ від ступеня заміщення атомів лантану (значення x)

Цікаво відзначити, що аналогічний перехід розподілу атомів стронцію і РЗЕ (від частково упорядкованого до повністю упорядкованого) має місце і в ряду незаміщених скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Tb}$) при $\text{Ln}=\text{Eu}$ [15]. При цьому значення середнього кристалічного іонного радіусу атомів А-позиції ШПС для $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ співпадає з таким для $\text{SrLa}_{0,5}\text{Dy}_{1,5}\text{Sc}_2\text{O}_7$ (0,132 нм для КЧ 9). Такий характер зміни розподілу атомів стронцію та РЗЕ обумовлений, очевидно, прагненням відносно менших за розміром атомів РЗЕ заселяти менші за розміром поліедри A_2O_9 .

Порівняння величин міжблокових відстаней A_2-O_2 і ступеня деформації (Δ) поліедрів A_2O_9 в кристалічній структурі $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ показало різний характер їх залежностей від вмісту атомів диспрозію. Зокрема, збільшення ступеня ізовалентного заміщення атомів лантану супроводжується суттєвим (більше ніж в 2 рази) збільшенням ступеня деформації міжблокових поліедрів A_2O_9 з одночасним зменшенням при цьому довжини міжблокової відстані A_2-O_2 (рис. 4).

При цьому значення Δ (La,Dy) 2O_9 для фази $\text{SrLa}_{0,5}\text{Dy}_{1,5}\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($147 \cdot 10^{-4}$) зі ступенем заміщення атомів лантану, близьким до максимально можливого ($x=1,6$), практично співпадає з таким для крайнього члену ряду незаміщених двошарових скандатів $\text{SrTb}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($149 \cdot 10^{-4}$ [15]). Крім того, слід відзначити, що зі збільшенням ступеня ізовалентного заміщення атомів лантану довжина міжблокової відстані A_2-O_2 в поліедри

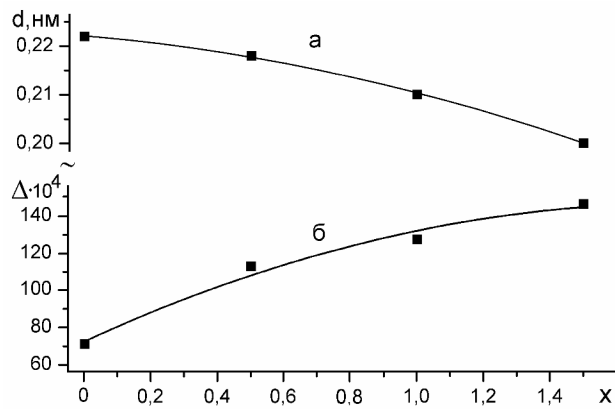


Рис. 4. Залежності довжини міжблокової відстані А2–О2 (а) та ступеня деформації міжблочних поліедрів А2О₉ в ШПС фаз SrLa_{2-x}Dy_xSc₂O₇ (б) від ступеня заміщення атомів лантану (значення x)

А2О₉ ШПС SrLa_{2-x}Dy_xSc₂O₇ наближається до мінімально відомих відстаней Dy–О (~0,2 нм). Послідовне зменшення міжблокової відстані А2–О2 в ряду скандатів SrLa_{2-x}Dy_xSc₂O₇ є, очевидно, також і причиною поступового витіснення великих іонів стронцію із міжблокового простору (позиція 8i) у внутрішньоблокові кубооктаедричні порожнини перовськітоподібного блока (позиція 4b) (табл. 2), результатом чого є зміна частково упорядкованого розміщення атомів стронцію і РЗЕ у ШПС SrLa₂Sc₂O₇ на повністю упорядковане у ШПС SrLa_{0,5}Dy_{1,5}Sc₂O₇.

Зі збільшенням вмісту великих атомів стронцію у внутрішньоблокових кубооктаедрах А1О₁₂ їх розміри та ступень деформації зростають, причому основний вклад в зростання середньої відстані А1–О вносить суттєве (на 0,026 нм) збільшення відстаней А1–О3. Це дає підстави інтерпретувати координаційне число атомів типу А1 в поліедрах А1О₁₂ ШПС SrLa_{2-x}Dy_xSc₂O₇ (x=0,5, 1 та 1,5) як 4+8.

Аналіз одержаних експериментальних даних про зміни в будові ШПС в ряду скандатів SrLa_{2-x}Dy_xSc₂O₇ дає підстави для висновку, що однією з основних причин руйнування ШПС при x>1,6 є дестабілізація міжблокової «зшивки» з шару поліедрів А2О₉ внаслідок зростання їх деформованості та зменшення міжблокової відстані А2–О2, яке наближає двовимірну будову ШПС до термодинамічно значно стабільнішої тривимірної структури.

Співставлення особливостей будови ШПС двошарових скандатів SrLa_{2-x}Dy_xSc₂O₇ та одношарових індатів SrLa_{1-x}Ln_xInO₄ (Ln=Nd, Sm) [10,11] показало, що при ізовалентному замі-

щенні атомів РЗЕ характер змін довжин міжблокових відстаней та ступенів деформації міжблокових поліедрів АО₉ є протилежними. Ймовірною причиною цього є наявність в двошаровій ШПС сполук типу A_{n+1}B_nO_{3n+1} двох типів поліедрів атомів типу А: внутрішньоблокових А1О₁₂ та зовнішньоблокових А2О₉, в той час як в одношаровій ШПС є лише один тип поліедрів атомів типу А—зовнішньоблоковий АО₉. Це відкриває можливість впорядкованого перерозподілу атомів Sr, La і Dy між поліедрами А1О₁₂ та А2О₉ в двошаровій ШПС SrLa_{2-x}Dy_xSc₂O₇ і приводить до зменшення міжблокової відстані А2–О2 та збільшення ΔА2О₉ при збільшенні ступеня ізовалентного заміщення атомів лантану.

Висновки

В даній роботі встановлені умови ізовалентного заміщення атомів лантану на атоми диспрозію в двошаровій структурі скандату SrLa₂Sc₂O₇ по типу SrLa_{2-x}Dy_xSc₂O₇ та методом Рітвельда визначена будова ШПС фаз SrLa_{1,5}Dy_{0,5}Sc₂O₇, SrLaDySc₂O₇ і SrLa_{0,5}Dy_{1,5}Sc₂O₇. Аналіз одержаних даних дозволив виявити взаємозв'язки між особливостями будови ШПС фаз SrLa_{2-x}Dy_xSc₂O₇ (характером розподілу атомів Sr, La і Dy по поліедрах А1О₁₂ та А2О₉, довжиною міжблокових зв'язків А2–О2, ступенем деформації міжблокових поліедрів А2О₉) та ступенем ізовалентного заміщення атомів лантану. Одержані результати можуть бути використані для регулювання структурно залежних (люмінесцентних, електрофізичних та інших) властивостей матеріалів на основі скандату SrLa₂Sc₂O₇.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 231 с.
2. Kamimura S., Yamada H., Xu C.-N. Strong reddish-orange light emission from stress-activated Sr_{n+1}Sn_nO_{3n+1}·Sm³⁺ (n=1,2,∞) with perovskite-related structures // Appl. Phys. Lett. – 2012. – Vol.101. – No. 9. – P.91-113.
3. Kim I.S., Nakamura T., Itoh M. Humidity sensing effects of the layered oxides SrO·(LaScO₃)_n (n=1,2,∞) // J. Ceram. Soc. Jap. – 1993. – Vol.101. – No. 7. – P.800-803.
4. Crystal structure and luminescence of layered perovskites Sr₃LnInSnO₈ / Titov Yu., Nedilko S.G., Chornii V., Scherbatskii V., Belyavina N., Markiv V., Polubinskii V. // Solid State Phenom. – 2015. – Vol.230. – P.67-72.
5. Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite La_{1-x}Sr_{1+x}InO_{4-d} / Kato S., Ogasawara M., Sugai M., Nakata S. // Solid State Ionics. – 2002. – Vol.149. – No. 1-2.

– P.53-57.

6. Prado F., Manthiram A. Synthesis, crystal chemistry, and electrical and magnetic properties of $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.8$) // *J. Solid State Chem.* – 2001. – Vol.158. – No. 2. – P.307-314.

7. *Structural* and dielectric studies on the new series of layered compounds, strontium lanthanum scandium oxides / Kim I.S., Kawaji H., Itoh M., Nakamura T. // *Mater. Res. Bull.* – 1992. – Vol.27. – No. 10. – P.1193-1203.

8. Вплив складу на будову шаруватої перовськітоподібної структури індатів $\text{A}^{\text{II}}\text{LaInO}_4$ / Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Бабарик А.А., Тимошенко М.В. // *Доповіди Нац. академії наук України.* – 2017. – № 4. – С.70-75.

9. *Effect* of size factor on the Ruddlesden-Popper single-slab compounds structure features / Titov Y.A., Belyavina N.N., Slobodyanik M.S., Nakonechna O.I., Strutyńska N.Y. // *French-Ukr. J. Chem.* – 2019. – Vol.7 – No. 1. – P.10-15.

10. Вплив заміщення атомів лантану на будову шаруватої структури індатів $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$ / Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В., Наконечна О.І. // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2019. – № 1. – С.67-72.

11. Синтез та особливості будови шаруватої структури $\text{SrLa}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_4$ / Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В., Тимошенко М.В., Томазенко Л.В. // *Доповіди Нац. академії наук України.* – 2019. – № 1. – С.72-78.

12. Вплив складу на будову шаруватої структури $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ / Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В., Наконечна О.І. // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2019. – № 3. – С.53-58.

13. Кристалічна структура ізовалентнозаміщених шаруватих індатів $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ / Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В. // *Доповіди Нац. академії наук України.* – 2016. – № 6. – С.95-102.

14. *Phase* transformations at mechanical milling of the equiatomic Y–Cu powder mixture / Dashevskiy M., Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N. // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2017. – Vol.39. – No. 4. – P.541-552.

15. Синтез та кристалічна структура шаруватих скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ / Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Краєвська Я.А., Чумак В.В. // *Доповіди Нац. академії наук України.* – 2009. – № 3. – С.155-161.

Надійшла до редакції 05.09.2019

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF ISOVALENTLY SUBSTITUTED SLAB $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ SCANDATES

Y.A. Titov ^{a,*}, N.M. Belyavina ^a, M.S. Slobodyanik ^a, V.V. Chumak ^b, O.I. Nakonechna ^a

^a Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

^b Zhytomyr Ivan Franko State University, Zhytomyr, Ukraine

* e-mail: tit@univ.kiev.ua

The conditions of isovalent substitution of lanthanum atoms for dysprosium atoms in A-positions of the $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ two-slab perovskite-like structure of the $\text{SrLa}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ type have been determined as follows: $0 \leq x \leq 1.60$. Samples with $x \geq 1.7$ are multiphase and contain a number of additional phases, the main one being the phase with a cubic structure ($a \approx 1.06$ nm). Orthorhombic crystal structure (Fmmm space group) of the $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ phases with the substitution degree of lanthanum atoms of 0.5, 1.0 and 1.5 was determined by the Rietveld method. The $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ crystalline structure is based on two-dimensional (infinite in the XY plane) perovskite-like blocks, consisting of two slabs connected by vertices deformed ScO_6 octahedra. Neighboring blocks are separated by a slab of A_2O_9 polyhedra ($\text{A}_2 = \text{Sr} + \text{Ln}$ ($x=0; 0.5$ and 1.0) or Ln ($x=1.5$)) in such a way that there are no direct Sc–O–Sc bonds between the octahedra of neighboring blocks. The blocks are connected through the O–A2–O bonds. Eight oxygen atoms of the A_2O_9 polyhedron belong to the same block as the A2 atoms, and the ninth oxygen atom belongs to the neighboring block. A1 atoms ($\text{A}_1 = \text{Sr} + \text{La}$ ($x=0, 0.5$ and 1) or only Sr ($x=1.5$)) are located at 4b position in the intrablock voids of the $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ slab perovskite-like structure and their coordination polyhedron is a deformed $\text{A}1\text{O}_{12}$ cuboctahedron. It is established that isovalent substitution of lanthanum atoms by smaller dysprosium atoms leads to a gradual change in the distribution of strontium and lanthanides atoms in the interblock (8i) and intrablock (4b) positions of the $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ structure: from partially ordered ($x=0$) to fully ordered ($x=1.5$). In this case, dysprosium atoms replace strontium atoms at the block boundary, and the decrease in the content of lanthanum atoms in the 4b intrablock position is compensated by the strontium atoms invasion. Analysis of the structural features of the $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ phases showed that an increase in the degree of isovalent substitution of lanthanum atoms leads to a significant (more than twofold) increase in the deformation degree of the A_2O_9 interblock polyhedra and a decrease in the A2–O interblock length. Such structural changes, which result in a destabilization of the interblock «stitching», become one of the main destruction factors of the layered perovskite-like structure of the $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ phases at $x > 1.6$ and cause the absence of the $\text{SrDy}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ scandate. The obtained data on the composition/structural features relations of the slab perovskite-like structure could be used for the purposeful regulation of the structure-sensitive properties of the $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ type phases.

Keywords: compounds of $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ -type; slab perovskite-like structure; X-ray powder diffraction; isomorphism; solid solutions.

REFERENCES

1. Alexandrov K.C., Beznosikov B.V., *Perovskity. Nastoyashcheye i budushcheye* [Perovskites: present and future]. SO RAN Publishers, Novosibirsk, 2004. 231 p. (in Russian).
2. Kamimura S., Yamada H., Xu C.N. Strong reddish-orange light emission from stress-activated $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}:\text{Sm}^{3+}$ ($n=1,2,\infty$) with perovskite-related structures. *Applied Physics Letters*, 2012, vol. 101, article no. 091113.
3. Kim I.-S., Nakamura T., Itoh M. Humidity sensing effects of the layered oxides $\text{SrO}(\text{LaScO}_3)_n$ ($n=1,2,\infty$). *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1993, vol. 101, pp. 800-803.
4. Titov Yu., Nedilko S.G., Chornii V., Scherbatskii V., Belyavina N., Markiv V., Polubinskii V. Crystal structure and luminescence of layered perovskites $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$. *Solid State Phenomena*, 2015, vol. 230, pp. 67-72.
5. Kato S., Ogasawara M., Sugai M., Nakata S. Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{InO}_{4-d}$. *Solid State Ionics*, 2002, vol. 149, pp. 53-57.
6. Prado F., Manthiram A. Synthesis, crystal chemistry, and electrical and magnetic properties of $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-6}$ ($0 \leq x \leq 0.8$). *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, vol. 158, pp. 307-314.
7. Kim I.S., Kawaji H., Itoh M., Nakamura T. Structural and dielectric studies on the new series of layered compounds, strontium lanthanum scandium oxides. *Materials Research Bulletin*, 1992, vol. 27, pp. 1193-1203.
8. Titov Y.O., Belyavina N.M., Slobodyanik M.S., Babaryk A.A., Timoschenko M.V. Vplyv skladu na budovu sharuvatoi perovskitopodobnoi struktury indativ $\text{A}^{\text{II}}\text{LaInO}_4$ [Influence of composition on organization of layered perovskite-like structure of indates $\text{A}^{\text{II}}\text{LaInO}_4$]. *Dopovidi Natsionalnoi Akademii Nauk Ukrainy*, 2017, no. 4, pp. 70-75. (in Ukrainian).
9. Titov Y.A., Belyavina N.N., Slobodyanik M.S., Nakonechna O.I., Strutynska N.Y. Effect of size factor on the Ruddlesden-Popper single-slab compounds structure features. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, 2019, vol. 7, no. 1, pp. 10-15.
10. Titov Y.A., Belyavina N.M., Slobodyanik M.S., Chumak V.V., Nakonechna O.I. Vplyv zamishchenn'ya atomiv lantanu na budovu sharuvatoi struktury indativ $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$ [Effect of isovalent substitution of lanthanum atoms on the slab structure of indates $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2019, no. 1, pp. 67-72. (in Ukrainian).
11. Titov Y.O., Belyavina N.M., Slobodyanik M.S., Chumak V.V., Timoschenko M.V., Tomazenko L.V. Syntez ta osoblyvosti budovy sharuvatoi struktury $\text{SrLa}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_4$ [Synthesis and structural features of slab structure $\text{SrLa}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_4$]. *Dopovidi Natsionalnoi Akademii Nauk Ukrainy*, 2019, no. 1, pp. 72-78. (in Ukrainian).
12. Titov Y.A., Belyavina N.M., Slobodyanik M.S., Chumak V.V., Nakonechna O.I. Vplyv skladu na budovu sharuvatoi struktury $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ [Effect of composition on the $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ slab structure]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2019, no. 3, pp. 53-58. (in Ukrainian).
13. Titov Y.O., Belyavina N.M., Slobodyanik M.S., Chumak V.V. Krystalichna struktura izovalentnozamishchenykh sharuvatykh indativ $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ [Crystal structure of isovalent substituted layered indates $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$]. *Dopovidi Natsionalnoi Akademii Nauk Ukrainy*, 2016, no. 6, pp. 95-102. (in Ukrainian).
14. Dashevskiy M., Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N. Phase transformations in equiatomic Y-Cu powder mixture at mechanical milling. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, 2017, vol. 39, no. 4, pp. 541-552.
15. Titov Y.O., Belyavina N.M., Markiv V.Ya., Slobodyanik M.S., Krayevska Ya.A., Chumak V.V. Syntez ta krystalichna struktura sharuvatykh skandativ $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [Synthesis and crystal structure of layer scandates $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$]. *Dopovidi Natsionalnoi Akademii Nauk Ukrainy*, 2009, no. 3, pp. 155-161. (in Ukrainian).