

ISSN 0041-6045

05  
Укр

**УХЖ**

НАЦИОНАЛЬНАЯ  
АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ

**Том 76**  
май-июнь

**2010**

**УКРАИНСКИЙ  
ХИМИЧЕСКИЙ  
ЖУРНАЛ**

**№ 5-6**

<http://www.ionc.kar.net>

14. Киливник К.Є., Островська Х.В., Рибальченко Т.В. та ін. // Фізіол. журн. -2007. -Вип. 53, № 2. -С. 48—54.
15. Хмарская Л.А., Киливник К.Е., Ксенжеск О.С. // Биофизика. -2009. -54, № 2. -С. 242—248.
16. Омельченко А.М., Бовыкин Б.А., Школа О.И. и др. // Вестн. АМН СССР. -1990. -№ 8. -С. 27—29.
17. Cheng Andrew T.A., Howald Reed A. // Inorg. chem. -1968. -7, № 10. -P. 2100—2105.
18. Aditya Sunanda // J. Inorg. and Nucl. Chem. -1967. -29, № 8. -P. 1901—1906.
19. Хмарская Л.А., Штеменко А.В. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 1. -С. 19—23.

Украинский государственный химико-технологический университет. Днепропетровск

Поступила 27.11.2009

УДК 546.42:65'631

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.В. Чумак

### ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМІВ УТВОРЕННЯ ШАРУВАТИХ СКАНДАТІВ $SrLn_nSc_nO_{3n+1}$ ІЗ СИСТЕМ СУМІСНОЗАКРИСТАЛІЗОВАНИХ НІТРАТІВ

Визначено особливості багатостадійних механізмів утворення шаруватих скандатів  $SrLnScO_4$  та  $SrLn_2Sc_2O_7$  ( $Ln = Nd, Eu$ ) із систем суміснозакристалізованих нітратів, які включають стадії утворення, твердофазної взаємодії або структурної перебудови проміжних кристалічних продуктів. Встановлено, що послідовність фазових перетворень при синтезі скандатів  $SrLn_nSc_nO_{3n+1}$  ( $Ln = La—Eu$ ) визначається їх складом та особливостями будови (спосіб розподілу катіонів  $Sr^{2+}$  та  $Ln^{3+}$ , товщина перовскітоподібних блоків) їх структури.

**ВСТУП.** Сполуки та фази сімейства Руддлсдена–Поппера із шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) є одним із найбільш перспективних класів оксидних матеріалів завдяки притаманному їм унікальному комплексу електрофізичних, каталітичних та оптичних властивостей [1—6].

Першим етапом розробки технології одержання оксидних матеріалів є експериментальне дослідження механізмів їх синтезу, зокрема встановлення стадійності та послідовності хімічних перетворень при термообробці шихти вихідних компонентів. Саме тому дослідження механізмів формування оксидних сполук мають не тільки наукове, а також і практичне значення.

Шаруваті скандати  $SrLn_nSc_nO_{3n+1}$  ( $n$  — число шарів октаєдрів  $ScO_6$  у перовскітоподібному блоці) належать до найменш вивчених представників сімейства Руддлсдена–Поппера. Детальному вивченню механізмів їх утворення присвячена лише одна робота [7], в якій досліджені процеси фазоутворення при синтезі лантанвісних скандатів  $SrLaScO_4$  та  $SrLa_2Sc_2O_7$  із систем суміснозакристалізованих нітратів (СЗН) та сумісносаджених гідроксиоксалатів (СОГО).

Мета даної роботи — дослідження послідо-

вності фазових перетворень при синтезі  $SrLnScO_4$  та  $SrLn_2Sc_2O_7$  ( $Ln = Nd, Eu$ ) із систем СЗН та порівняльний аналіз механізмів утворення представників гомологічних рядів скандатів  $SrLn_nSc_nO_{3n+1}$  із різнотовщинною ( $n = 1$  і  $2$ ) ШПС.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Послідовність фазових перетворень при одержанні скандатів  $SrLn_nSc_nO_{3n+1}$  ( $Ln = Nd, Eu$ ) визначали шляхом сумісної кристалізації (упарювання при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів нітратів Sr, РЗЕ та Sc ( $Sr : Ln : Sc = 1:1:1$ ) з наступною термообробкою одержаної шихти СЗН на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів азоту. Отримані таким чином продукти запресовували в диски і піддавали послідовному ізотермічному (крок 100 К,  $\tau = 2$  год) прожарюванню з перетиранням та перепресовкою зразків після кожної стадії термообробки. Як вихідні у роботі використані нітрати Sr, Nd, Eu та Sc марок х.ч. Рентгенографічне дослідження зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-3 ( $CuK_\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр, швидкість зйомки 1 град/хв).

Результати рентгенографічного дослідження послідовно термооброблених в інтервалі темпера-

© Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.В. Чумак, 2010

Таблиця 1

Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної (крок 100 К,  $\tau = 2$  год) термообробки шихти СЗН із співвідношеннями Sr : Ln : Sc = 1:1:1 та періоди кристалічної ґратки утворених фаз

Т. К	Фазовий склад* і періоди кристалічної ґратки, нм
Ln = Nd	
870	Перовскіт (ПС) ( $a = 0.4058(9)$ ) + фаза на основі C-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 1.101(2)$ ) + SrCO <sub>3</sub> **
970	ПС ( $a = 0.404(1)$ ) + фаза на основі C-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 1.1001(5)$ ) + SrCO <sub>3</sub> **
1070	ПС ( $a = 0.4037(2)$ ) + фаза на основі C-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 1.1015(7)$ ) + SrCO <sub>3</sub> **
1170	ПС ( $a = 0.4042(2)$ ) + домішки фази на основі A-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 0.3820(3)$ , $c = 0.601(1)$ ) та SrCO <sub>3</sub> **
1270	SrNd <sub>1-2</sub> ScO <sub>4-1.5z</sub> ( $a = 0.5725(3)$ , $c = 1.2282(8)$ ) + сліди фази на основі A-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 0.3822(2)$ , $c = 0.5991(4)$ )
1370	SrNd <sub>1-2</sub> ScO <sub>4-1.5z</sub> ( $a = 0.5724(5)$ , $c = 1.228(1)$ ) + сліди фази на основі A-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 0.3829(3)$ , $c = 0.5993(7)$ )
1470	SrNd <sub>1-2</sub> ScO <sub>4-1.5z</sub> ( $a = 0.5738(3)$ , $c = 1.2267(9)$ ) + сліди фази на основі A-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 0.3833(3)$ , $c = 0.602(1)$ )
1570	SrNdScO <sub>4</sub> ( $a = 0.5742(3)$ , $c = 1.2279(5)$ )
Ln = Eu	
870	Фаза на основі С-модифікації Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 1.080(1)$ ) + SrCO <sub>3</sub> ** + ПС ( $a = 0.401(1)$ )
970	Фаза на основі С-модифікації Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 1.0797(5)$ ) + SrCO <sub>3</sub> ** + ПС ( $a = 0.400(1)$ )
1070	Фаза на основі С-модифікації Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 1.0794(6)$ ) + SrCO <sub>3</sub> ** + ПС ( $a = 0.401(1)$ )
1170	Фаза на основі С-модифікації Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 1.0792(4)$ ) + ПС ( $a = 0.401(1)$ ) + SrCO <sub>3</sub> **
1270	ПС ( $a = 0.400(1)$ ) + сліди фази на основі С-модифікації Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 1.077(1)$ )
1370	ПС ( $a = 0.4031(1)$ )
1470	SrEuScO <sub>4</sub> ( $a = 0.5721(3)$ , $c = 1.2292(6)$ )
1570	SrEuScO <sub>4</sub> ( $a = 0.5720(2)$ , $c = 1.2290(4)$ )

\* Тут і в табл. 2 на першому місці вказана основна фаза, інші — в порядку зменшення їх вмісту; \*\* карбонізований на повітрі SrO.

тур 870—1670 К зразків СЗН Sr, Ln (Ln = Nd, Eu) і Sc наведені в табл. 1 і 2. Враховуючи дуже слабку ( $a_p/b_p < 1.01$ ) орторомбічну деформацію ШПС SrLn<sub>n</sub>Sc<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> [5, 6, 8, 9], індексування відбиттів індивідуальних сполук SrLnScO<sub>4</sub> (Ln = Nd, Eu), а також відбиттів фаз на основі SrLn<sub>2</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = Nd, Eu) у багатофазних зразках, проведено нами у тетрагональній сингонії з  $a_T = (a_p + b_p)/2$ .

На підставі даних табл. 1 і 2, а також враховуючи співвідношення елементів у вихідній шихті та особливості заповнення кристалографічних позицій у структурах перовскіту та ШПС, визначено

послідовності утворення SrLnScO<sub>4</sub> та SrLn<sub>2</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = Nd, Eu) із шихти СЗН, із співвідношенням Sr : Nd : Sc = 1:1:1 (схема 1), Sr : Eu : Sc = 1:1:1 (схема 2), Sr : Nd : Sc = 1:2:2 (схема 3), Sr : Eu : Sc = 1:2:2 (схема 4).

Одержані в цій роботі та в роботі [7] результати показали, що формування різнотовщинної ШПС шаруватих скандатів (Ln = La, Nd, Eu) із систем СЗН та СОГО відбувається лише за багато-стадійними механізмами, які включають стадії утворення, твердофазної взаємодії або структурної перебудови проміжних кристалічних продуктів.

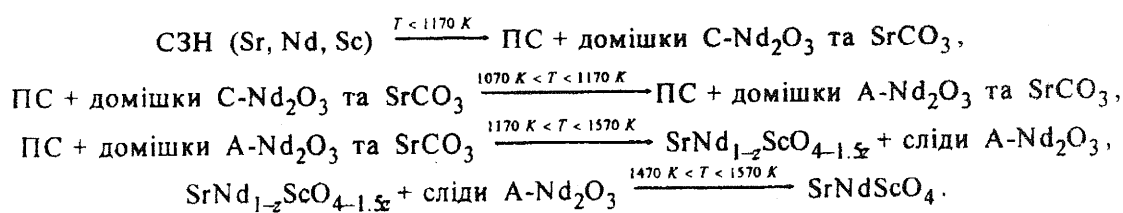


Схема 1.

Т а б л и ц я 2

Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної (крок 100 К,  $\tau = 2$  год) термообробки шихти СЗН із співвідношеннями Sr : Ln : Sc = 1:2:2 та періоди кристалічної ґратки утворених фаз

Т. К	Фазовий склад* і періоди кристалічної ґратки, нм
	Ln = Nd
870	Фаза на основі С-модифікації Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 1.1036(9)$ ) + ПС ( $a = 0.4006(8)$ ) + SrCO <sub>3</sub> **
970	Фаза на основі С-модифікації Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 1.1022(3)$ ) + ПС ( $a = 0.4016(8)$ ) + SrCO <sub>3</sub> **
1070	Фаза на основі С-модифікації Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 1.1018(9)$ ) + ПС ( $a = 0.4016(5)$ ) + SrCO <sub>3</sub> **
1170	Фаза на основі А-модифікації Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 0.3821(1)$ , $c = 0.5987(3)$ ) + ПС ( $a = 0.4035(2)$ ) + фаза на основі SrNd <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ( $a = 0.5706(6)$ , $c = 2.020(4)$ )
1270	Фаза на основі SrNd <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ( $a = 0.5719(4)$ , $c = 2.018(2)$ ) + ПС ( $a = 0.4023(2)$ ) + фаза на основі А-модифікації Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 0.3822(1)$ , $c = 0.5985(3)$ )
1370	Фаза на основі SrNd <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ( $a = 0.5721(5)$ , $c = 2.013(2)$ ) + ПС ( $a = 0.4029(4)$ ) + фаза на основі А-модифікації Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 0.3817(4)$ , $c = 0.599(2)$ )
1470	Фаза на основі SrNd <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ( $a = 0.5732(2)$ , $c = 2.019(1)$ ) + домішка ПС ( $a = 0.404(2)$ ) + домішка фази на основі А-модифікації Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 0.3831(2)$ , $c = 0.5994(5)$ )
1570	SrNd <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ( $a = 0.5747(2)$ , $b = 0.5721(2)$ , $c = 2.0186(5)$ )
	Ln = Eu
870	Фаза на основі С-модифікації Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 1.0820(7)$ ) + SrCO <sub>3</sub> ** + ПС ( $a = 0.401(1)$ )
970	Фаза на основі С-модифікації Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 1.0817(8)$ ) + SrCO <sub>3</sub> ** + ПС ( $a = 0.401(1)$ )
1070	Фаза на основі С-модифікації Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 1.0797(6)$ ) + SrCO <sub>3</sub> ** + ПС ( $a = 0.401(1)$ )
1170	Фаза на основі С-модифікації Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 1.0807(9)$ ) + ПС ( $a = 0.401(1)$ ) + SrCO <sub>3</sub> **
1270	ПС ( $a = 0.401(1)$ ) + фаза на основі С-модифікації Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 1.0822(9)$ ) + сліди фази на основі SrEu <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
1370	ПС ( $a = 0.4010(2)$ ) + фаза на основі SrEu <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ( $a = 0.5705(2)$ , $c = 1.998(1)$ ) + фаза на основі С-модифікації Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $a = 1.083(1)$ )
1470	SrEu <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ( $a = 0.5725(3)$ , $b = 0.5721(3)$ , $c = 1.999(2)$ )
1570	SrEu <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ( $a = 0.5724(3)$ , $b = 0.5720(2)$ , $c = 1.998(1)$ )

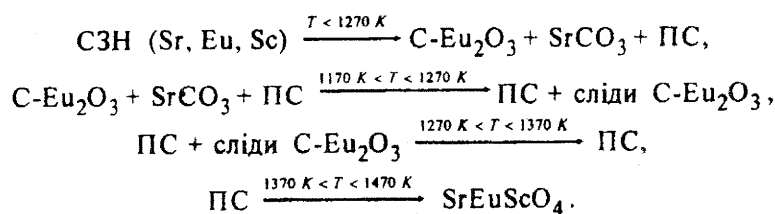


Схема 2.

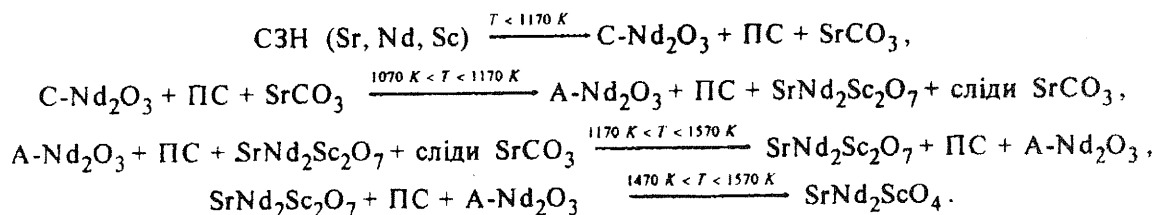


Схема 3.

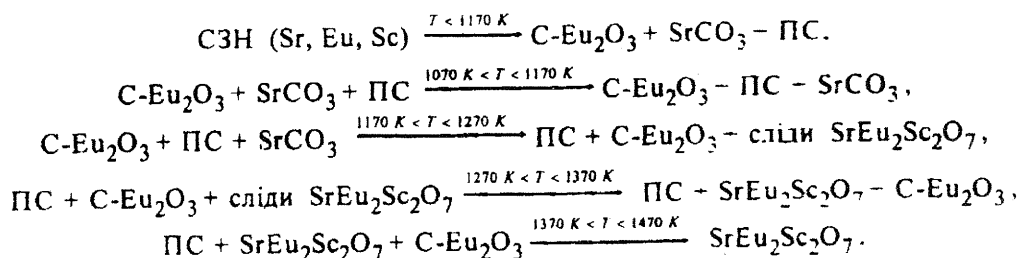


Схема 4.

При синтезі як одно-, так і двошарових скандатів ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$ ) якісний фазовий склад первинних кристалічних продуктів термообробки шихти СЗН не залежить від типу атома РЗЕ і складається із фази зі структурою кубічного перовскіту (кількісний вміст якої зростає із збільшенням температури термообробки) та непрореагованих  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  та  $\text{SrO}$ . Співставлення наперед заданого в шихті співвідношення  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ln}$  і  $\text{Sc}$  з якісним і кількісним складом первинних кристалічних продуктів термообробки дає підстави для висновку, що склад перовскітної фази відповідає загальній формулі  $(\text{Ln}_x\text{Sr}_y)\text{Sc}_{3-\delta}$ . Відсутність на дифрактограмах цієї дефектної перовскітної фази надструктурних відбиттів свідчить про статистичний розподіл атомів  $\text{Ln}$ ,  $\text{Sr}$  і вакансій у відповідних позиціях її кристалічної структури, а також вказує на відсутність впорядкування деформацій її кисневооктаедричного каркасу. Досить велика кількість дефектів по Шотткі викликає значну напруженість дефектної перовскітної структури фази складу  $(\text{Ln}_x\text{Sr}_y)\text{Sc}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$ ) і обумовлює її термічну нестійкість та, відповідно, високу реакційну здатність при  $T > (1070\text{—}1170) \text{ K}$  (табл. 1, 2).

Утворення первинної фази не із ШПС, а зі структурою перовскіту при одержанні вже навіть найпростіших одношарових сполук  $\text{SrLnScO}_4$  обумовлено, очевидно, труднощами безпосереднього формування при низьких температурах складної високоупорядкованої ШПС із систем СОГО та СЗН з початковим статистичним розподілом атомів металів.

Послідовність утворення одношарових  $\text{SrLnScO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  [7],  $\text{Nd}, \text{Eu}$ ) із шихти СЗН зі співвідношеннями  $\text{Sr} : \text{Ln} : \text{Sc} = 1 : 1 : 1$  має досить складний характер, при цьому характер фазових перетворень при підвищенні температури термообробки первинних кристалічних продуктів визначається типом атома РЗЕ і у випадку  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$  відрізняється від такого при  $\text{Ln} = \text{Eu}$ . Так, термообробка первинних  $\text{La}$ - [7] та  $\text{Nd}$ -вмісних криста-

лічних продуктів приводить до впорядкування дефектів у структурі перовскітної фази  $(\text{Ln}_x\text{Sr}_y)\text{Sc}_{3-\delta}$  із розбивкою структури перовскіту на одношарові перовскітоподібні блоки, результатом чого є утворення фази  $\text{SrLn}_{1-z}\text{ScO}_{4-1.5z}$  з одношаровою ШПС, яка містить незначне число вакансій (схема 1). Оціночне (за даними кількісного рентгенофазового аналізу) значення величини  $z$  у формулі цієї фази не перевищує 0.1. Відносно невелика кількість вакансій забезпечує досить широкий ( $1170 \text{ K} < T < 1570 \text{ K}$ ) температурний інтервал існування одношарових  $\text{SrLn}_{1-z}\text{ScO}_{4-1.5z}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ). Утворення бездефектних  $\text{SrLnScO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) відбувається в інтервалі температур  $1470\text{—}1570 \text{ K}$  при твердофазній взаємодії  $\text{SrLn}_{1-z}\text{ScO}_{4-1.5z}$  із слідовими кількостями непрореагованого  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  шляхом заповнення атомами РЗЕ та кисню відповідно катіонних та аніонних вакансій у дефектній одношаровій ШПС  $\text{SrLn}_{1-z}\text{ScO}_{4-1.5z}$  (схема 1).

На відміну від  $\text{La}$ -,  $\text{Nd}$ -вмісних зразків, результатом термообробки первинних  $\text{Eu}$ -вмісних кристалічних продуктів при  $1270 < T < 1370 \text{ K}$  є утворення фази не із ШПС, а фази зі структурою кубічного дефектного перовскіту (табл. 1). Однофазність зразків, вихідне співвідношення елементів та закономірності заповнення катіонних позицій у структурі ПС дають підстави для висновку про часткове входження атомів европію у В-позицію структури ПС, в результаті чого склад цієї фази буде близький до формули  $(\text{Sr}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})(\text{Sc}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})\text{O}_{2.67}$ . Наявність аніонних дефектів обумовлює напруженість і термічну нестабільність дефектної перовскітної структури фази  $(\text{Sr}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})(\text{Sc}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})\text{O}_{2.67}$ . Внаслідок цього в інтервалі температур  $1370 < T < 1470 \text{ K}$  відбувається впорядкування кисневих дефектів та атомів европію із розбивкою тривимірної структури перовскіту  $(\text{Sr}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})(\text{Sc}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})\text{O}_{2.67}$  на двовимірні одношарові перовскітоподібні блоки, які розділені один від одного міжблочними шарами з полієдрів  $(\text{Sr}, \text{Eu})\text{O}_9$ . Результатом такої трансформації структури дефек-

тного перовскіту  $(\text{Sr}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})(\text{Sc}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})\text{O}_{2.67}$  є утворення  $\text{SrEuScO}_4$  із одношаровою ШПС.

Характер фазових перетворень первинних кристалічних продуктів при синтезі двошарових скандатів  $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  також (як і у випадку одношарових  $\text{SrLnScO}_4$ ) залежить від типу атома РЗЕ і для La-вмісних зразків [7] відрізняється від такого для Nd- та Eu-вмісних зразків.

Термообробка первинних La-вмісних кристалічних продуктів  $(\text{Ln}_x\text{Sr}_y)\text{Sc}_{3-8}\text{La}_2\text{O}_3$  і  $\text{SrO}$  приводить спочатку до утворення еквімолярної суміші одношарового  $\text{SrLaScO}_4$  і перовскіту  $\text{LaScO}_3$ , а утворення двошарового  $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  відбувається при  $T > 1470$  К в результаті твердофазної взаємодії між  $\text{SrLaScO}_4$  і  $\text{LaScO}_3$  [7].

На відміну від La-вмісних зразків утворення двошарових  $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$ ) відбувається в результаті безпосередньої твердофазної взаємодії первинних кристалічних продуктів  $(\text{Ln}_x\text{Sr}_y)\text{ScO}_{3-8} + \text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{SrO}$  без утворення проміжної одношарової сполуки  $\text{SrLnScO}_4$  (табл. 2, схеми 3, 4). Ця взаємодія має ступінчастий характер: в першу чергу зв'язується  $\text{SrO}$ , а лише потім  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Слід відзначити набагато (на 300—400 К) меншу температуру початку утворення та значно ширший температурний інтервал між початком та завершенням утворення як  $\text{SrNd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $1070 < T < 1570$  К), так і  $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $1170 < T < 1470$  К) (схеми 3, 4) у порівнянні з такими величинами для  $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $1470 < T < 1570$  К) [7]. Причина цього полягає, очевидно, у різних способах формування двошарової ШПС цих скандатів.

Порівняльний аналіз наведених вище даних дозволив вирізнити наступні способи формування ШПС сполук  $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ .

*Одношарові  $\text{SrLnScO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ).* Вхідження “надлишкових” оксидів  $\text{SrO}$  та  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  у структуру дефектного перовскіту шляхом їх твердофазної дифузійної взаємодії з  $(\text{Ln}_x\text{Sr}_y)\text{Sc}_{3-8}$  в результаті чого відбувається поділ тривимірної структури перовскіту на двовимірні блоки товщиною в один шар з'єднаних вершинами октаєдрів  $\text{ScO}_6$ , між якими розташований міжблочний шар полієдрів  $(\text{Sr}, \text{Ln})\text{O}_9$ .

*Одношаровий  $\text{SrEuScO}_4$ .* Перебудова структури сформованого при низьких температурах однофазного дефектного перовскіту  $(\text{Sr}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})(\text{Sc}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})\text{O}_{2.67}$  в одношарову ШПС шляхом упорядкування катіонів та кисневих дефектів.

*Двошаровий  $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ .* Формування на початковому етапі більш простої одношарової ШПС

$\text{SrLaScO}_4$  та наступне “дорощування” другого шару октаєдрів  $\text{ScO}_6$  в одношаровій ШПС  $\text{SrLaScO}_4$  перовскітом  $\text{LaScO}_3$  з утворенням двошарового  $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ .

*Двошарові  $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$ ).* Вхідження “надлишкового” оксиду  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  у структуру дефектного перовскіту шляхом його твердофазної дифузійної взаємодії з  $(\text{Ln}_x\text{A}_y)\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3-8}$  із поділом тривимірної структури перовскіту на двовимірні блоки товщиною в два шари з'єднаних вершинами октаєдрів  $\text{B}^{\text{III}}\text{O}_6$ , між якими розташований міжблочний шар полієдрів  $\text{LnO}_9$ .

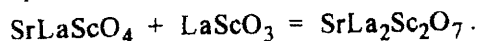
Слід відзначити, що з наведених вище способів формування ШПС сполук  $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$  досі був відомий лише третій спосіб, за яким відбувається формування двошарової ШПС алюмініатів  $\text{SrLn}_2\text{Al}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}—\text{Sm}$ ) та феритів  $\text{SrLn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$  [10, 11]. Решту способів формування ШПС сполук типу  $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$  встановлено вперше.

Зафіксована нами відмінність у механізмах синтезу La-, Nd-вмісних та Eu-вмісних одношарових скандатів  $\text{SrLnScO}_4$  обумовлена, очевидно, поступовим зменшенням розмірів атомів у ряду РЗЕ. Відповідно, зменшення різниці у розмірах атомів РЗЕ та скандію (яке у випадку  $\text{Ln} = \text{Eu}$  складає 22 %) створює можливість часткового входження атомів Європію у кисневооктаєдричні позиції Sc-вмісного перовскіту з утворенням фази  $(\text{Sr}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})(\text{Sc}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})\text{O}_{2.67}$ .

Досить цікаві кореляції, які спостерігаються при співставленні особливостей будови сполук  $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  з механізмами їх формування, свідчать про вплив будови їх ШПС на механізм формування цих сполук. Зокрема, однією з основних причин відмінностей у механізмах формування двошарової ШПС сполук  $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  може бути різний характер розподілу різнотипних катіонів  $\text{Sr}^{2+}$  та  $\text{Ln}^{3+}$  по двох можливих позиціях для катіонів типу А в двошаровій ШПС  $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ .

Так, спосіб розподілу катіонів  $\text{Sr}^{2+}$  та  $\text{La}^{3+}$  між внутрішньоблочними кубооктаєдрами  $\text{AO}_{12}$  та міжблочними полієдрами  $\text{AO}_9$  у двошаровій ШПС скандату  $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  є найбільш статистичним серед скандатів  $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  [8] і досить близький до повністю статистичного розподілу катіонів  $\text{Sr}^{2+}$  та  $\text{La}^{3+}$  у міжблочних полієдрах  $\text{AO}_9$  одношарової ШПС  $\text{SrLaScO}_4$  [5, 6]. Подібність способів розподілу катіонів  $\text{Sr}^{2+}$  та  $\text{La}^{3+}$  по А-позиціям ШПС  $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  і  $\text{SrLaScO}_4$  не буде створювати утруднень утворенню двошарової ШПС  $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  із одношарової ШПС  $\text{SrLaScO}_4$  за

таким рівнянням:



В той же час спосіб розподілу катіонів  $\text{Sr}^{2+}$  та  $\text{Ln}^{3+}$  між внутрішньоблочними кубооктаедрами  $\text{AO}_{12}$  та міжблочними поліедрами  $\text{AO}_9$  в ШПС решітки двошарових скандатів (майже впорядкований для  $\text{SrNd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  і повністю впорядкований для  $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  [8]) суттєво відрізняється від статистичного розподілу цих катіонів в одношаровій ШПС сполук  $\text{SrLnScO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La—Eu}$ ) [5, 6, 9]. Очевидно, необхідність суттєвого перерозподілу (впорядкування) катіонів  $\text{Sr}^{2+}$  та  $\text{Ln}^{3+}$  при утворенні двошарової ШПС скандатів  $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Eu}$ ) із одношарової ШПС  $\text{SrLnScO}_4$  перешкоджає реалізації такого шляху синтезу  $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Eu}$ ) і є причиною відмінності механізму їх формування від механізму формування  $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ .

**ВИСНОВКИ.** Таким чином, аналіз одержаних у цій роботі та раніше відомих даних вперше дозволив визначити основні типи фазових перетворень при синтезі одно- і двошарових скандатів  $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$  із систем суміснозакристалізованих нітратів. Встановлено, що характер фазових перетворень вихідної шихти СЗН (утворення, твердофазна взаємодія або структурна перебудова проміжних кристалічних продуктів) при синтезі скандатів  $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$  визначається їх складом та особливостями будови (спосіб розподілу катіонів  $\text{Sr}^{2+}$  та  $\text{Ln}^{3+}$ , товщина перовскітоподібних блоків) їх ШПС.

**РЕЗЮМЕ.** Определены особенности многостадийных механизмов образования слоистых скандатов  $\text{SrLnScO}_4$  и  $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Eu}$ ) из систем совместнoзакристаллизованных нитратов, включающих стадии образования, твердофазного взаимодействия или структурной перестройки промежуточных кристаллических продуктов. Установлено, что последовательность фазо-

вых превращений при синтезе скандатов  $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $\text{Ln} = \text{La—Eu}$ ) определяется их составом и особенностями строения (способ распределения катионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ln}^{3+}$ , толщина перовскитоподобных блоков) их структуры.

**SUMMARY.** The peculiarities of multi-stage mechanism formation of layered scandates  $\text{SrLnScO}_4$  and  $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Eu}$ ) from the systems of co-crystallized nitrates, including stages of formation, solid-phase interaction or structural reorganization of intermediate crystalline product, have been determined. It has been established, that sequences of phase transformations at synthesis of scandates  $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $\text{Ln} = \text{La—Eu}$ ) are determined by their composition and by the peculiarities of construction (a way of distribution of  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Ln}^{3+}$  cations, thickness of perovskite-like blocks) of their structures.

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
2. Schaak R.E., Mallouk T.E. // Chem. Mater. -2002. -14, № 4. -P. 1455—1471.
3. Rao C.N.R., Raveau B. Transition metal oxides. structure, properties and synthesis of ceramic oxides. -New York; Chichester; Wemheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Villey-VCH, 1998.
4. Kim I.-S., Nakamura T., Itoh M. // J. Ceram. Soc. Japan. International ed. -1993. -101, № 7. -P. 779—782.
5. Kim I.-S., Kawaji H., Itoh M., Nakamura T. // Mater. Res. Bull. - 992. -27, № 10. -P. 1193—1203.
6. Patel R., Simon C., Weller T. // J. Sol. St. Chem. -2007. -180, № 1. -P. 349—359.
7. Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Красівська Я.А., Чумак В.В. // Укр. хім. журн. -2008. -74, № 9. -С. 34—39.
8. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. та ін. // Доп. НАН України. -2009. -№ 3. -С. 155—161.
9. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. та ін. // Там же. -2009. -№ 4. -С. 158—163.
10. Зверева И.А. Дис. ... докт. хім. наук: 02.00.01. - Санкт-Петербург, 2005.
11. Тугова Е.А., Попова В.Ф., Зверева И.А., Гусаров В.В. // Журн. общ. химии. -2007. -77, № 6. -С. 887—889.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 30.10.2009