

УДК 546.43'42'41'65'631'682

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

ІЗОВАЛЕНТНЕ ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ А-ПОЗИЦІЇ В ШАРУВАТІЙ СТРУКТУРІ  $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$  (Me = Ba, Sr,  $\text{B}^{\text{III}}$  = Sc, In)

Методом рентгенофазового аналізу та із залежностей ( $a, b, c, V$ ) =  $f(x)$  встановлено границі областей фаз з шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) в 16 системах типу  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^*_x\text{ScO}_4$  ( $\text{Ln}^* = \text{Gd, Dy, Yb}$ ),  $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^*_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La, Eu, Ln}^* = \text{Dy, Er, Lu}$ ) та  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{LnB}^{\text{III}}_n\text{O}_4$ ,  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_7$  (Me = Ba, Sr,  $\text{Me}^* = \text{Sr, Ca, B}^{\text{III}} = \text{Sc, In}$ ) та визначено і проаналізовано критерії існування скандатів та індатів загального складу  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$  та  $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*_x\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1$  і  $2$ ) із ШПС.

**Ключові слова:** шарувата перовськітоподібна структура, ізоморфне заміщення, порошкова рентгенівська дифракція.

*ВСТУП.* Серед представників сімейства сполук Руддлсдена–Поппера загального складу  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  з шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) особливу увагу привертають сполуки та ізоморфнозаміщені фази зі значною розмірною невідповідністю А- і В-підграшок їх ШПС, оскільки вагома частина властивостей оксидних функціональних матеріалів обумовлена деформацією їх кристалічної структури [1]. До таких сполук відносяться скандати та індати загального складу  $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ , в А-позиції ШПС яких знаходяться катіони лужно-земельних металів та РЗЕ, а у В-позиції ШПС розташовані іони  $\text{Sc}^{3+}$ , що мають найбільший радіус серед іонів тривалентних 3d-перехідних металів, або ще більші за розмірами іони  $\text{In}^{3+}$  [1–7].

Кераміка на основі  $\text{SrLaScO}_4$  ( $n = 1$ ) та  $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $n = 2$ ) по чутливості та швидкодійності не поступається вже існуючим керамічним датчикам вологості [8], а шаруваті індати можуть використовуватись як сенсори кисню та тверді електроліти в твердотільних паливних комірках, показуючи високий ступінь гнучкості в управлінні електричними і транспортними властивостями [9]. Одним із шляхів регулювання властивостями сполук загального складу  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  є ізоморфні заміщення атомів як А-, так і В-позиції їх ШПС.

На даний час встановлена протяжність областей з ШПС у рядах двошарових сполук  $\text{MeLn}_{2-x}\text{Sc}_2\text{O}_7\text{In}_x\text{O}_7$  (Me = Ba, Sr) [10], а дані щодо можли-

вості і меж заміщення атомів А-позиції в ШПС  $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc, In}$ ) відсутні.

Мета даної роботи — встановлення можливості і меж ізовалентного заміщення атомів А-позиції в ШПС  $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$  (Me = Ba, Sr,  $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc, In, n} = 1, 2$ ) по типам  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^*_x\text{ScO}_4$  ( $\text{Ln}^* = \text{Gd, Dy, Yb}$ ),  $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^*_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La, Eu, Ln}^* = \text{Dy, Er, Lu}$ ) і  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{LnB}^{\text{III}}_n\text{O}_4$ ,  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_7$  (Me = Ba, Sr,  $\text{Me}^* = \text{Sr, Ca, B}^{\text{III}} = \text{Sc, In}$ ) та визначення критеріїв існування скандатів та індатів загального складу  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$  і  $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*_x\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$  з ШПС.

*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.* Полікристалічні зразки ізовалентнозаміщених фаз  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$  та  $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*_x\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$  (основний крок значень  $x = 0.1$ , в районі межі заміщення крок значень  $x = 0.05$ ) синтезували шляхом термообробки (1170 К — 5 год, 1570 К — 3 год + 3 год з проміжними перетираннями та перепресовками після кожної стадії) шихти спільнозакристалізованих солей. Використання такого режиму синтезу забезпечує повноту взаємодії компонентів при синтезі сполук типу  $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$  (Me = Ba, Sr,  $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc, In, n} = 1, 2$ ) [3–7]. Як вихідні використані водні розчини нітратів Sr, РЗЕ, Sc, In та ацетатів барію та кальцію марок х.ч. і ч.д.а. Дифрактограми полікристалічних зразків записані на дифрактометрі ДРОН-3 на мідному фільтрованому випромінюванні зі швидкістю 1 град/хв.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) одержаних

зразків показав, що в досліджуваних системах  $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*_x\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$  та  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$ ) утворюються два типи фазових областей: область фаз із ШПС та неодноразна область, яка формується при перевищенні межі заміщення і в більшості випадків складається із фази з ШПС та фази зі структурою типу перовськіту або із фази з ШПС та фаз зі структурами типу перовськіту та пірохлору (системи типу  $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^*_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ ).

Дифрактограми фаз  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^*_x\text{ScO}_4$  ( $\text{Ln}^* = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) та  $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^*_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ln}^* = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$ ) із ШПС виявилися аналогічними дифрактограмам відповідних скандатів  $\text{SrLnScO}_4$  та  $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  і проіндексовані в ромбічній сингонії у відповідності із просторовою групою ( $Fm\bar{3}m$ )  $\text{SrEuScO}_4$  [3] та  $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  [4].

Як і у випадку ізовалентного заміщення атомів РЗЕ, дифрактограми одношарових фаз  $\text{Me}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaInO}_4$  ( $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) та двошарових фаз  $\text{Me}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ln}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) аналогічні дифрактограмам індивідуальних сполук  $\text{MeLnInO}_4$  ( $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) (пр. гр.  $Pbca$ ) [6] і  $\text{MeLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) [4, 5] та проіндексовані у відповідних просторових групах. Основні відбиття на дифрактограмах двошарових фаз  $\text{Ba}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{Ln}_2\text{In}_2\text{O}_7$  ( $\text{Me}^* = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) задовільно індексуються в тетрагональній установці  $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$  (пр. гр.  $P4_2/mnm$ ) [7]), проте слабе розщеплення рефлексів на великих кутах вказує на більш низьку (найімовірніше ромбічну) просторову групу їх ШПС.

У табл. 1 наведені величини меж ізоморфного заміщення для фаз із ШПС у досліджених системах типу  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$  та  $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*_x\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ , які визначались із залежностей ( $a, b, c, V$ )<sub>ел.ком</sub> =  $f(x)$  та (у випадку незначної зміни величин періодів кристалічної ґратки), за даними РФА. З наведених даних видно, що більшість досліджених систем характеризуються відносно вузькими інтервалами ізовалентного заміщення атомів лужно-земельних металів та РЗЕ в ШПС сполук  $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$ ). У більшості систем максимальні значення  $x$  не перевищують 0.4–0.5, а найбільші області фаз із

Т а б л и ц я 1

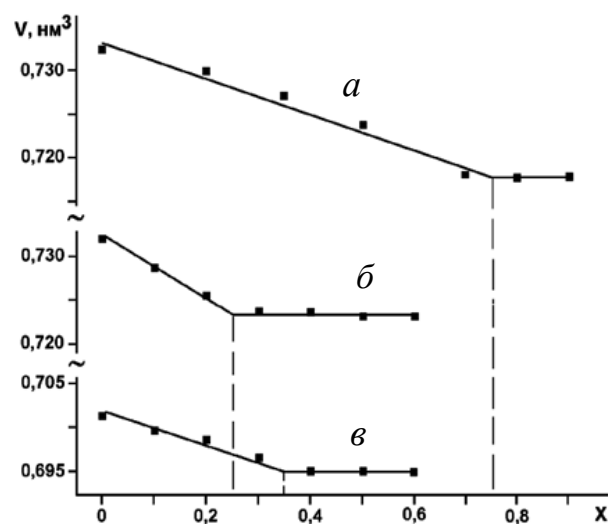
Області існування скандатів та індатів з ШПС загального складу  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{LnB}^{\text{III}}_n\text{O}_4$ ,  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}_2\text{O}_7$  та  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^*_x\text{ScO}_4$ ,  $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^*_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Me}^* = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$ )

Система	$x$	Система	$x$
Одношарові $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{LnB}^{\text{III}}_n\text{O}_4$		Двошарові $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}_2\text{O}_7$	
$\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaInO}_4$	$0 \leq x < 0.45$	$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$	$0 \leq x \leq 0.75$
$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaInO}_4$	$0 \leq x < 0.5$	$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Pr}_2\text{In}_2\text{O}_7$	$0 \leq x < 0.6$
$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$	$0 \leq x < 0.4$	$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$	$0 \leq x < 0.5$
		$\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$	$0 \leq x \leq 0.25$
		$\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$	$0 \leq x \leq 0.35$
		$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$	$0 \leq x < 0.4$
Одношарові $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^*_x\text{ScO}_4$		Двошарові $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^*_x\text{Sc}_2\text{O}_7$	
$\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$	$0 \leq x < 0.8$	$\text{SrLa}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$	$0 \leq x < 0.4$
$\text{SrLa}_{1-x}\text{Dy}_x\text{ScO}_4$	$0 \leq x < 0.5$	$\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$	$0 \leq x < 0.6$
$\text{SrLa}_{1-x}\text{Yb}_x\text{ScO}_4$	$0 \leq x < 0.2$	$\text{SrEu}_{2-x}\text{Er}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$	$0 \leq x < 0.5$
		$\text{SrEu}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$	$0 \leq x < 0.4$

П р и м і т к и.  $\leq$  — Межа визначена із залежностей ( $a, b, c, V$ )<sub>ел.ком</sub> =  $f(x)$ ,  $<$  — за даними РФА.

ШПС ( $x = 0.8$  та  $0.75$ ) зафіксовані відповідно в системах  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$  та  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ .

Слід відзначити, що значення періодів кристалічних ґраток та об'ємів елементарних комірок синтезованих фаз із ШПС підкоряються закону Вегарда (рис. 1), що дає підстави розгляда-



Залежності об'ємів елементарних комірок ШПС  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  (а),  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  (б) та  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  (в) від ступеня заміщення атомів Ва (значення  $x$ ).

Т а б л и ц я 2

Критерії існування сполук та фаз з ШПС складу  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$  та  $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$  (Me = Ba, Sr, Me\* = Sr, Ca, B<sup>III</sup> = Sc, In, n = 1, 2)

Одношарові сполуки	Двошарові сполуки
$\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{LaScO}_4$ (Me = Ba, Sr, Me* = Sr, Ca) $1.556 < \bar{R}_{\text{AIX}}/R_{\text{BVI}} \leq 1.676$ , $I_{\text{AO}} = 0.522\text{—}0.524$	$\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (Me = Ba, Sr, Me* = Sr, Ca) $1.548 < \bar{R}_{\text{AIX}}/R_{\text{BVI}} \leq 1.628$ , $I_{\text{AO}} = 0.518\text{—}0.519$
$\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{LaInO}_4$ (Me = Ba, Sr, Me* = Sr, Ca) $1.458 < \bar{R}_{\text{AIX}}/R_{\text{BVI}} \leq 1.578$ , $I_{\text{AO}} = 0.599\text{—}0.601$	$\text{Ba}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (Me* = Sr, Ca, Ln = La, Pr, Nd) $1.467 < \bar{R}_{\text{AIX}}/R_{\text{BVI}} \leq 1.533$ , $I_{\text{AO}} = 0.596$
$\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^*\text{ScO}_4$ (Ln* = Gd, Dy, Yb) $1.536 < \bar{R}_{\text{AIX}}/R_{\text{BVI}} \leq 1.585$ , $I_{\text{AO}} = 0.524$	$\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Eu, Ln* = Dy, Er, Lu) $1.482 < \bar{R}_{\text{AIX}}/R_{\text{BVI}} \leq 1.568$ , $I_{\text{AO}} = 0.519$

П р и м і т к и. При визначенні критеріїв враховано також існування необмежених ( $0 \leq x \leq 1$ ) рядів твердих розчинів у системах  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{LaB}^{\text{III}}\text{O}_4$  (B<sup>III</sup> = Sc, In) та  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ , обидва вихідні компоненти яких є сполуками з ШПС; у роботі використана система кристалічних іонних радіусів Шеннона [12].

ти їх як неперервні ряди твердих розчинів.

З одержаних даних нами були визначені необхідні критерії існування сполук і фаз типу  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$  та  $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$  (Me = Ba, Sr, Me\* = Sr, Ca, B<sup>III</sup> = Sc, In, n = 1, 2) з ШПС у вигляді геометричної умови (співвідношення  $\bar{R}_{\text{AIX}}/R_{\text{BVI}}$ ) та відносної іонності зв'язку  $I_{\text{AO}}$  (табл. 2). Останню розраховували як відношення середнього значення ступеня іонності зв'язку А–О ( $i_{\text{AO}}$ ) до суми середніх значень іонностей усіх зв'язків катіон–оксиген у даному кристалі:  $I_{\text{AO}} = i_{\text{AO}}/(i_{\text{AO}} + i_{\text{BO}})$  і характеризує частку іонності зв'язку А–О у системі всіх зв'язків сполук загального складу  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ . Ступені іонності зв'язків  $i_{\text{AO}}$  та  $i_{\text{BO}}$  визначали зі співвідношення  $i_{\text{AO(BO)}} = f(\Delta X_{\text{A(B)}}^{\text{K}})$ , де  $\Delta X_{\text{A(B)}}^{\text{K}} = (X_{\text{O}}^{\text{K}} - X_{\text{A(B)}}^{\text{K}})$  — різниця електронегативностей атомів оксигену та атомів типу А, або, відповідно до атомів типу В, по шкалі кристалічних електронегативностей [11].

Отримані результати свідчать, що основним чинником, який визначає розміри області фаз із ШПС у системах типу  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$  та  $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$  (Me = Ba, Sr, Me\* = Sr, Ca, B<sup>III</sup> = Sc, In) є геометричний (розмірний) фактор, у той час як значення відносної іонності зв'язку  $I_{\text{AO}}$  знаходяться в дуже вузькому інтервалі або є сталими (табл. 2). Максимальні значення величин  $x$  для фаз  $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$  (n = 1, 2) з ШПС обернено пропорційні різниці в розмірах атомів Ln і Ln\*, а для фаз  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ln}_2\text{In}_2\text{O}_7$  прямо пропорційні розміру атома Ln

(табл. 1). Вірогідною причиною цього є виявлений факт [4–7] збільшення ступеня деформації міжблочних поліедрів (Me,Ln)O<sub>9</sub> у ШПС  $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$  при зменшенні розміру атомів Ln, що дестабілізує ШПС. Значна відмінність максимальних значень  $x$  для  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  (0.75) та  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  (0.25) також, очевидно, викликана збільшенням різниці у розмірах атомів лужно-земельних металів.

З даних табл. 2 видно, що інтервали співвідношень для одношарових  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_4$  виявилися дещо більшими, ніж у випадку відповідних двошарових скандатів та індатів  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}\text{O}_7$ . Це свідчить про зменшення стабільності ШПС  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$  при збільшенні числа шарів октаедрів в перовськітоподібному блоці і обумовлено, вірогідно, наближенням будови ШПС до тривимірної структури перовськіту.

Аналіз одержаних даних про умови існування ізовалентнозаміщених фаз типу  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$  та  $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$  (Me = Ba, Sr, Me\* = Sr, Ca, B<sup>III</sup> = Sc, In) (табл. 2) дозволив зробити певні прогнози щодо можливості синтезу деяких, досі не одержаних, сполук типу  $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ . Зокрема, одно- і двошарові скандати та індати  $\text{CaLn}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ , очевидно, не можуть існувати, оскільки навіть для гіпотетичних La-вмісних сполук  $\text{CaLa}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$  значення  $\bar{R}_{\text{AIX}}/R_{\text{BVI}}$  (1.51 для  $\text{CaLaScO}_4$ , 1.42 для  $\text{CaLaInO}_4$  та 1.52 для  $\text{CaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  і 1.43 для  $\text{CaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ) значно менше нижньої межі існування ШПС у

відповідних системах  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$  (табл. 2).

У той же час наведені в табл. 2 результати дають підстави для припущення про можливість існування досі не одержаної сполуки  $\text{SrLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  з двошаровою ШПС, оскільки для неї значення  $\bar{R}_{\text{AIX}}/R_{\text{BVI}}$  (1.48) задовольняє встановленим нами критеріям існування двошарових індатів типу  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{Ln}_2\text{In}_2\text{O}_7$ . Слід відзначити, що для крайнього члену ряду двошарових скандатів  $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}$ ) значення  $\bar{R}_{\text{AIX}}/R_{\text{BVI}}$  також складає 1.48 [4].

Мінімальні значення співвідношень  $\bar{R}_{\text{AIX}}/R_{\text{BVI}}$  для фаз  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^*_x\text{ScO}_4$  (1.536) та  $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^*_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  (1.482) (табл. 2) практично співпадають з такими для крайніх членів відповідних гомологічних рядів одно- і двошарових скандатів  $\text{SrLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $\text{SrEuScO}_4$  (1.531) [3] та  $\text{SrTb}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  (1.476) [4]). Цей факт вказує на неможливість одержання індивідуальних сполук  $\text{SrLnScO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Gd—Lu}$ ) та  $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Dy—Lu}$ ), оскільки для них величини співвідношення  $\bar{R}_{\text{AIX}}/R_{\text{BVI}}$  менші мінімально можливих значень для відповідних  $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*_x\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$  із ШПС, і підтверджує зроблений у роботах [3, 4] висновок, що сполуки  $\text{SrEuScO}_4$  та  $\text{SrTb}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  є крайніми членами ряду скандатів  $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ .

**ВИСНОВКИ.** Одержані результати показали можливість і встановили межі ізоморфного заміщення атомів лужно-земельного металу і атомів РЗЕ в ШПС сполук типу  $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $\text{Me} = \text{Ba, Sr, B}^{\text{III}} = \text{Sc, In, } n = 1, 2$ ) та дозволили визначити необхідні критерії існування ізоморфно заміщених фаз  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$  та  $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*_x\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$  із ШПС. Отримані дані надалі можуть бути використані для регулювання їх властивостей і представляють безсумнівний інтерес для вирішення задачі цілеспрямованого пошуку нових сполук типу  $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$  із ШПС.

**РЕЗЮМЕ.** Методом рентгенофазового аналізу і из зависимостей  $(a, b, c, V) = f(x)$  установлены границы областей фаз со слоистой перовскитоподобной структурой (СПС) в 16 системах типа  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^*_x\text{ScO}_4$  ( $\text{Ln}^* = \text{Gd, Dy—Yb}$ ),  $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^*_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La,}$

$\text{Eu, Ln}^* = \text{Dy, Er, Lu}$ ) и  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_4$ ,  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}_2\text{O}_7$  ( $\text{Me} = \text{Ba, Sr, Me}^* = \text{Sr, Ca, B}^{\text{III}} = \text{Sc, In}$ ), определены и проанализированы критерии существования скандатов и индатов общего состава  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$  и  $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*_x\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$ ) с СПС.

**Ключевые слова:** слоистая перовскитоподобная структура, изоморфное замещение, порошковая рентгеновская дифракция.

**SUMMARY.** By using the method of X-ray phase analysis and on the basis of the dependences of  $(a, b, c, V) = f(x)$ , the borders of phase areas with layer perovskite-like structure (LPS) in 16 systems of the following types like  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^*_x\text{ScO}_4$  ( $\text{Ln}^* = \text{Gd, Dy, Yb}$ ),  $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^*_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La, Eu, Ln}^* = \text{Dy, Er, Lu}$ ) and  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_4$ ,  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}_2\text{O}_7$  ( $\text{Me} = \text{Ba, Sr, Me}^* = \text{Sr, Ca, B}^{\text{III}} = \text{Sc, In}$ ) are established. The existence criteria of scandates and indates of general composition of  $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$  and  $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*_x\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$ ) with LPS are determined and analysed.

**Keywords:** layered perovskite-like structure, isomorphous substitution, X-ray powder diffraction.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
2. Patel R., Simon C., Weller M.T. // J. Sol. St. Chem. -2007. -**180**, № 1. -P. 349—359.
3. Тимов Ю.О., Білявина Н.М., Марків В.Я. та ін. // Доп. НАН України. -2009. -№ 4. -С. 158—163.
4. Тимов Ю.О., Білявина Н.М., Марків В.Я. та ін. // Там же. -2009. -№ 3. -С. 155—161.
5. Тимов Ю.О., Білявина Н.М., Марків В.Я. та ін. // Там же. -2009. -№ 5. -С. 172—178.
6. Тимов Ю.О., Білявина Н.М., Марків В.Я. та ін. // Там же. -2009. -№ 10. -С. 160—166.
7. Тимов Ю. О., Білявина Н.М., Марків В.Я. та ін. // Там же. -2010. -№ 1. - С. 148—154.
8. Kim I.S., Nakamura T., Itoh M. // J. Ceram. Soc. Japan. -1993. -**101**, № 7. -P. 779—782.
9. Kato S., Ogasawara M., Sugai M., Nakata S. // Solid State Ionics. -2002. -**149**. -P. 53—57.
10. Тимов Ю.О., Слободяник М.С., Полубінський В.В. // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 2. -С. 75—78.
11. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. -1975. -**20**, № 10. -С. 2595—2600.
12. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. -1976. -**A32**, № 5. -P. 751—767.