

УДК 546.42'654'631'682

*Ю.О. Тітов ^а, Н.М. Білявіна ^а, М.С. Слободяник ^а, В.В. Чумак ^б, О.І. Наконечна ^а***ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ ДВОШАРОВОЇ СТРУКТУРИ $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$** ^а Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна^б Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир, Україна

Методами рентгенівської порошкової дифрактометрії визначені умови ізовалентного заміщення атомів скандію на атоми індію в В-позиції двошарової перовськітоподібної структури $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ за типом $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$; $0 \leq x \leq 0,4$. При подальшому зростанні вмісту атомів індію в фазах $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ починається руйнування двошарової структури з утворенням іншої фази зі структурою ромбічного LaInO_3 , яка при $x=0,8-2,0$ є домінуючою. Методом Рітвельда визначена ромбічна (просторова група Fmmm) кристалічна структура фаз складу $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ зі ступенями заміщення атомів скандію, рівними 0,2 та 0,4. Кристалічна структура $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ утворена двовимірними (нескінченними в площині XY) перовськітоподібними блоками, що складаються з двох шарів деформованих октаєдрів $(\text{Sc},\text{In})\text{O}_6$. Октаєдри $(\text{Sc},\text{In})\text{O}_6$ зв'язані між собою тільки вершинами, і кожний октаєдр $(\text{Sc},\text{In})\text{O}_6$ має п'ять спільних вершин з сусідніми октаєдрами одного і того ж блоку. Безпосередній зв'язок між октаєдрами $(\text{Sc},\text{In})\text{O}_6$ сусідніх перовськітоподібних блоків в шаруватій структурі $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ відсутній. Суміжні блоки відокремлені шаром полієдрів $(\text{Sr},\text{La})_2\text{O}_9$ і утримуються разом за допомогою зв'язків $-\text{O}-(\text{Sr},\text{La})_2-\text{O}-$. З дев'яти атомів кисню полієдру $(\text{Sr},\text{La})_2\text{O}_9$ вісім належать до того ж блоку, що і атоми $(\text{Sr},\text{La})_2$, а один атом кисню належить до сусіднього блоку. Координаційне число внутрішньоблокових атомів $(\text{Sr},\text{La})_1$ дорівнює 12, а їх координаційний полієдр являє собою деформований кубооктаєдр. Розподіл атомів стронцію та лантану по позиціям структури $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ має частково упорядкований характер із переважною локалізацією атомів стронцію у внутрішньоблокових кубооктаєдричних порожнинах перовськітоподібного блоку. Аналіз структурних параметрів фаз $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ показав, що при ізовалентному заміщенні атомів скандію на більші атоми індію в шаруватій структурі фаз $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ відбувається поступове зменшення довжини міжблокових зв'язків $(\text{Sr},\text{La})_2-\text{O}_2$ (від 0,222(2) нм ($x=0$) до 0,213(1) нм ($x=0,4$)) та зростання ступеня деформації міжблокових полієдрів $(\text{Sr},\text{La})_2\text{O}_9$ (від $68 \cdot 10^{-4}$ ($x=0$) до $95 \cdot 10^{-4}$ ($x=0,4$)). Зменшення відстані між перовськітоподібними блоками наближає будову двовимірної шаруватої структури до будови тривимірного перовськіту, а збільшення ступеня деформації міжблокових полієдрів $(\text{Sr},\text{La})_2\text{O}_9$ приводить до зростання напруженості в міжблоковому просторі. Такі зміни призводять до дестабілізації та руйнації шаруватої перовськітоподібної структури фаз $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$, обмежують інтервал твердих розчинів та обумовлюють відсутність індату $\text{SrLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$.

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: 10.32434/0321-4095-2020-129-2-118-124

Вступ

Багаточисленні представники сімейств сполук $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ з шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) володіють надзвичай-

но широким спектром фізико-хімічних властивостей, який включає, зокрема, надпровідність, колосальний магнітоопір, діелектричні та резистивні властивості, іонну провідність, люмінес-

центні властивості, фотокаталітичну активність, іонообмінні властивості та низка інших [1–6].

Ефективним засобом впливу на кристалічну будову та структурно залежні властивості оксидних сполук є ізоморфні заміщення атомів в їх структурі. На відміну від сполук і фаз типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з одношаровою ШПС ($Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaScO_4$ [7], $Sr_{1-x}Ca_xLaInO_4$ [8], $SrLa_{1-x}Ln^I_xInO_4$ ($Ln^I=Nd, Sm$) [9,10], $SrNdSc_{1-x}In_xO_4$ [11]), для двошарових сполук цього сімейства взаємозв'язки склад-будова встановлені лише у випадку ізовалентного заміщення атомів А-позиції ШПС в фазах $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ [12] та $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ [13]. Оскільки основою ШПС є оксигенооктаедричний каркас атомів типу В, безумовний інтерес становить визначення характеру впливу заміщення атомів типу В на будову двошарової ШПС сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$.

Мета даної роботи – визначення будови двошарової кристалічної структури фаз $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$ та встановлення взаємозв'язків склад–особливості будови їх ШПС.

Методика експерименту

Синтез скандатолітатів $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$ проводився шляхом сумісної кристалізації (випаровування при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів нітратів Sr, La, Sc та In зі співвідношенням $Sr:La:Sc:In=1:2:(2-x):x$, з наступним термообробленням одержаного продукту на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів азоту. Одержану таким способом шихту перетирали, пресували у вигляді дисків і піддавали послідовному (з перетиранням та перепресуванням зразків після кожної стадії термооброблення) прожарюванню при 1570 К до досягнення незмінного фазового складу. Як вихідні у роботі використано нітрати Sr, La, Sc та In 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. Первинне оброблення дифракційних спектрів та структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу, як описано в [14].

Результати та їх обговорення

Результати рентгенофазового аналізу кристалічних продуктів термооброблення спільно-закристалізованих нітратів Sr, La, Sc та In пока-

зали, що розмір ділянок фаз $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$ з ШПС становить $0 \leq x \leq 0,4$. При $x \geq 0,5$ зразки валового складу $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$ не однофазні, причому в інтервалі значень $x=0,8-2,0$ домінує фаза на основі ромбічного $LaInO_3$.

Дифрактограми $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$ з ШПС подібні дифрактограмам двошарових $SrLn_2Sc_2O_7$ з ШПС ($Ln=La-Tb$) [15], а їх індексування показало належність ШПС $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$ до ромбічної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах (присутні відбиття з hkl $h+k=2n$, $h+l=2n$, $k+l=2n$, $0kl$ з $k+l=2n$, $h0l$ з $h+l=2n$, $hk0$ з $h+k=2n$, $h00$, $0k0$, $00l$ з $h,k,l=2n$) відповідає центросиметричній просторовій групі $Fmmm$ та нецентросиметричним $Fmm2$ і $F222$. Результати тесту на генерацію сигналу другої оптичної гармоніки лазерного випромінювання показали, що інтенсивність сигналів I_{2w} для фаз $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$ має той же порядок, що і для центросиметричного $SrLa_2Sc_2O_7$. Це дає підставу для однозначного висновку про належність кристалічної структури фаз $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$ до центросиметричної просторової групи симетрії $Fmmm$. Лінійний характер залежності $V=f(x)$ для фаз $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$ з ШПС (рис. 1) вказує, що за своєю природою вони належать до обмеженого ряду твердих розчинів.

Виходячи з встановлених меж ділянок існування фаз з ШПС в системі $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$, для встановлення впливу ізовалентного заміщення атомів скандію на будову ШПС нами було проведено визначення ШПС фаз $SrLa_2Sc_{1,8}In_{0,2}O_7$ та $SrLa_2Sc_{1,6}In_{0,4}O_7$ зі ступенями заміщення атомів скандію (x), рівними 0,2 та 0,4.

Початкове оцінювання координат атомів для вихідних моделей структури $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$ проведено за відомими структурними даними для незаміщеного $SrLa_2Sc_2O_7$ (пр. гр. $Fmmm$) [15]. Співставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність. Результати уточнення моделей наведено у табл. 1, 2 та на рис. 2–4. Визначений при розрахунку струк-

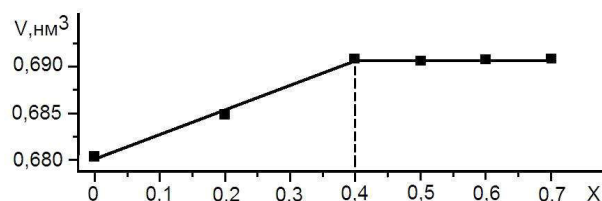
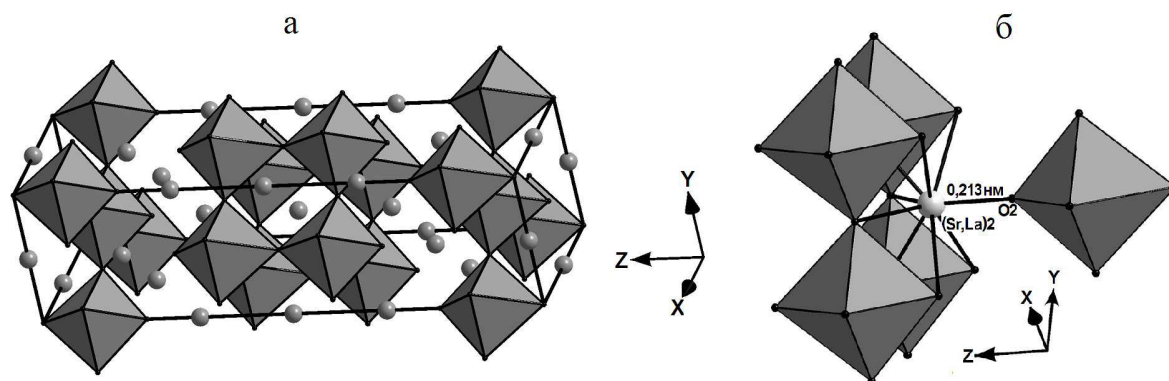


Рис. 1. Залежність об'єму елементарної комірки фаз складу $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$ з ШПС від ступеня заміщення атомів скандію (значення x)

Таблиця 1

Структурні дані $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ ($x=0, 0,2, 0,4$)

Позиція	Атом	$\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [15]				$\text{SrLa}_2\text{Sc}_{1,8}\text{In}_{0,2}\text{O}_7$				$\text{SrLa}_2\text{Sc}_{1,6}\text{In}_{0,4}\text{O}_7$			
		Заповнення	X	Y	Z	Заповнення	X	Y	Z	Заповнення	X	Y	Z
4b	Sr1	0,59(2)	0	0	0,5	0,60(2)	0	0	0,5	0,60(2)	0	0	0,5
4b	La1	0,41(2)	0	0	0,5	0,40(2)	0	0	0,5	0,40(2)	0	0	0,5
8i	Sr2	0,21(2)	0	0	0,3141(3)	0,20(2)	0	0	0,3135(4)	0,20(2)	0	0	0,3126(3)
8i	La2	0,79(2)	0	0	0,3141(3)	0,80(2)	0	0	0,3135(4)	0,80(2)	0	0	0,3126(3)
8i	Sc	1	0	0	0,1002(3)	0,90(2)	0	0	0,0985(2)	0,80(2)	0	0	0,0984(3)
8i	In	—	—	—	—	0,10(2)	0	0	0,0985(2)	0,20(2)	—	—	0,0984(3)
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	0,207(3)	1	0	0	0,209(2)
16j	O3	1	0,25	0,25	0,107(2)	1	0,25	0,25	0,113(2)	1	0,25	0,25	0,113(2)
Просторова група		Fmmm (no 69)				Fmmm (no 69)				Fmmm (no 69)			
Періоди кристалічної решітки, нм		a=0,5774(2) b=0,5737(2) c=2,0537(7)				a=0,5779(3) b=0,5756(2) c=2,0588(9)				a=0,5799(2) b=0,5781(2) c=2,0607(8)			
Незалежні відбиття		63				62				62			
Загальний ізотропний В фактор, нм ²		0,7(1)·10 ⁻²				2,48(5)·10 ⁻²				2,86(4)·10 ⁻²			
Фактор недостовірності		R _w =0,061				R _w =0,054				R _w =0,052			

Рис. 2. Кристалічна структура $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{1,8}\text{In}_{0,2}\text{O}_7$ у вигляді октаедрів $(\text{Sc,In})\text{O}_6$ та атомів Sr і La (кружечки) (а) та будова міжблокової границі в ШПС $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{1,6}\text{In}_{0,4}\text{O}_7$ у вигляді октаедрів $(\text{Sc,In})\text{O}_6$ та атомів $(\text{Sr,La})_2$ (сірий кружечок) (б)

тури склад фаз в межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

ШПС фаз $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ побудована двовимірними (нескінченними в площині XY), зсунутими один відносно іншого перовськітоподібними блоками (рис. 2,а), кожен з яких складається з двох шарів деформованих октаедрів $(\text{Sc,In})\text{O}_6$ (довжини відстаней $(\text{Sc,In})\text{—O}$ знаходяться в межах від 0,203(1) до 0,228(2) нм) (табл. 2). Октаедри $(\text{Sc,In})\text{O}_6$ зв'язані між собою тільки вершинами і кожний октаедр $(\text{Sc,In})\text{O}_6$ має п'ять спільних вершин з сусідніми октаедрами одного і того ж блоку.

Безпосередній зв'язок між октаедрами $(\text{Sc,In})\text{O}_6$ сусідніх перовськітоподібних блоків в ШПС $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ відсутній. Блоки розділені шаром поліедрів $(\text{Sr,La})_2\text{O}_9$, і утримуються разом за допомогою зв'язків $\text{—O—}(\text{Sr,La})_2\text{—O—}$. З дев'яти атомів кисню поліедру $(\text{Sr,La})_2\text{O}_9$, вісім (чотири O(2) та чотири O(3)) належать до того ж блоку, що і атоми $(\text{Sr,La})_2$, а один атом кисню (O(2)) належить до сусіднього блоку (рис. 2,б), причому довжина цього міжблокового зв'язку (табл. 2) наближається до мінімально відомих відстаней La—O . Координаційне число внутрішньоблокових атомів $(\text{Sr,La})_2$ дорівнює 12,

Таблиця 2
Міжатомні відстані (нм), та ступені деформації (Δ) поліедрів (Sr,Lа)O₁₂, (Sr,Lа)O₉ і (Sc,In)O₆ в кристалічних структурах SrLa₂Sc_{2-x}In_xO₇ (x=0, 0,2, 0,4)

Відстані	SrLa ₂ Sc ₂ O ₇ [15]		SrLa ₂ Sc _{1,8} In _{0,2} O ₇		SrLa ₂ Sc _{1,6} In _{0,4} O ₇		Відстані	SrLa ₂ Sc ₂ O ₇ [15]		SrLa ₂ Sc _{1,8} In _{0,2} O ₇		SrLa ₂ Sc _{1,6} In _{0,4} O ₇	
	d, нм	d, нм	d, нм	d, нм	d, нм	d, нм		d, нм	d, нм	d, нм	d, нм	d, нм	d, нм
(Sr,Lа)1-2O1	0,287(3)	0,288(2)	0,289(2)	0,289(2)	0,289(2)	0,289(2)	(Sc,In)-4O3	0,204(1)	0,206(2)	0,206(2)	0,207(1)	0,207(1)	0,207(1)
-2O1	0,289(3)	0,289(2)	0,290(2)	0,290(2)	0,290(2)	0,290(2)	-O1	0,206(2)	0,203(1)	0,203(1)	0,203(2)	0,203(2)	0,203(2)
-8O3	0,299(2)	0,310(3)	0,310(2)	0,310(2)	0,310(2)	0,310(2)	-O2	0,217(3)	0,223(2)	0,223(2)	0,228(2)	0,228(2)	0,228(2)
Середня відстань (Sr,Lа)1-O	0,295	0,303	0,303	0,303	0,303	0,303	Середня відстань (Sc,In)-O	0,207	0,208	0,208	0,210	0,210	0,210
Δ (Sr,Lа)1O ₁₂	3·10 ⁻⁴	11·10 ⁻⁴	10·10 ⁻⁴	10·10 ⁻⁴	10·10 ⁻⁴	10·10 ⁻⁴	Δ (Sc,In)O ₆	5·10 ⁻⁴	10·10 ⁻⁴	10·10 ⁻⁴	15·10 ⁻⁴	15·10 ⁻⁴	15·10 ⁻⁴
(Sr,Lа)2-1O2	0,222(2)*	0,219(1)*	0,219(1)*	0,219(1)*	0,213(1)*	0,213(1)*							
-4O3	0,260(2)	0,254(2)	0,256(1)	0,256(1)	0,256(1)	0,256(1)							
-2O2	0,290(1)	0,291(2)	0,293(1)	0,293(1)	0,293(1)	0,293(1)							
-2O2	0,292(1)	0,292(2)	0,293(2)	0,293(2)	0,293(2)	0,293(2)							
Середня відстань (Sr,Lа)2-O	0,270	0,267	0,268	0,268	0,268	0,268							
Δ (Sr,Lа)2O ₉	68·10 ⁻⁴	84·10 ⁻⁴	95·10 ⁻⁴	95·10 ⁻⁴	95·10 ⁻⁴	95·10 ⁻⁴							

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

а їх координаційний поліедр являє собою деформований кубооктаедр.

У ШПС SrLa₂Sc_{2-x}In_xO₇ розподіл атомів стронцію та РЗЕ аналогічний такому в ШПС незаміщеного SrLa₂Sc₂O₇ і має частково упорядкований характер із переважною локалізацією атомів стронцію у внутрішньоблокових кубооктаедричних пустотах перовськітоподібного блоку (табл. 1).

Аналіз одержаних в даній роботі даних про структуру фаз SrLa₂Sc_{2-x}In_xO₇ (x=0,2 і 0,4) та скандату SrLa₂Sc₂O₇ [15] показав, що поступове входження у В-позицію їх ШПС великих атомів індію призводить до послідовних змін в будові ШПС, основними з яких є наступні:

- зменшення довжини міжблокових зв'язків (Sr,Lа)2-O2 (від 0,222(2) нм (x=0) до 0,213(1) нм (x=0,4) із одночасним зростанням відстані (Sc,In)-O2 в октаедрах (Sc,In)O₆ (від 0,217(3) нм (x=0) до 0,228(2) нм (x=0,4)) (рис. 3);

- зростання ступеня деформації міжблокових поліедрів (Sr,Lа)O₉ (від 68·10⁻⁴ (x=0) до 95·10⁻⁴ (x=0,4)) (рис. 4);

- збільшення середньої відстані (Sc,In)-O (з 0,207 нм (x=0) до 0,210 нм (x=0,4)) (рис. 3);

- зростання ступеня деформації октаедрів (Sc,In)O₆ ((від 5·10⁻⁴ (x=0) до 15·10⁻⁴ (x=0,4)) (рис. 4).

Зменшення відстані між двошаровими перовськітоподібними блоками наближає будову двовимірної ШПС до будови тривимірного, термодинамічно більш стабільного перовськіту, а збільшення ступеня деформації міжблокових поліедрів (Sr,Lа)O₉ призводить до зростання напруженості в міжблоковому просторі ШПС. Такий характер структурних змін в будові ШПС фаз SrLa₂Sc_{2-x}In_xO₇ при збільшенні ступеня ізо-валентного заміщення атомів скандію призводить до дестабілізації ШПС і дає підстави для висновку, що ці фактори обумовлюють обмеженість ділянки твердих розчинів SrLa₂Sc_{2-x}In_xO₇ з ШПС та відсутність сполуки SrLa₂In₂O₇ з ШПС.

Збільшення в ШПС SrLa₂Sc_{2-x}In_xO₇ середньої відстані (Sc,In)-O обумовлено дещо більшим розміром катіона In³⁺ (0,094 нм) порівняно з катіоном Sc³⁺ (0,0885 нм). Різні розміри цих катіонів є також, очевидно, причиною наростання ступеня деформації октаедрів (Sc,In)O₆ в ШПС SrLa₂Sc_{2-x}In_xO₇ при збільшенні значення x.

Співставлення характеру змін в будові

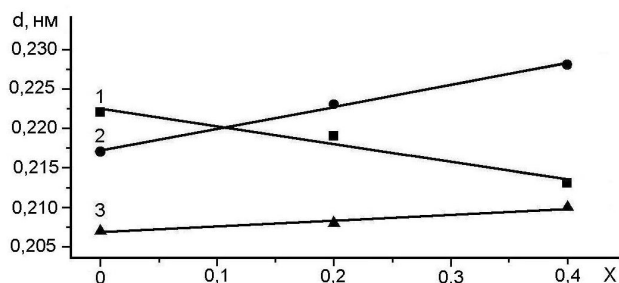


Рис. 3. Залежності довжини міжблокового зв'язку $(\text{Sr},\text{La})_2\text{O}_2$ (1) та довжини зв'язку $(\text{Sc},\text{In})\text{O}_2$ (2) і середньої довжини зв'язку $(\text{Sc},\text{In})\text{O}$ (3) в октаедрах $(\text{Sc},\text{In})\text{O}_6$ ШПС $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ від ступеня заміщення атомів скандію (значення x)

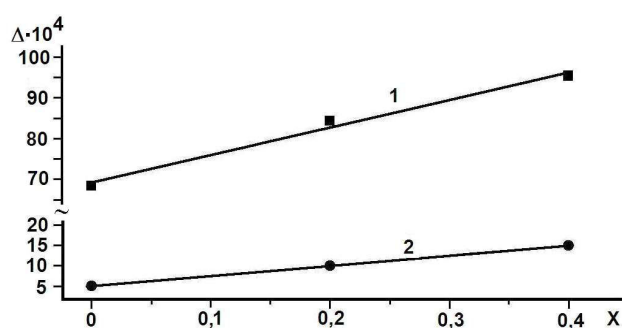


Рис. 4. Залежності ступеня деформації (Δ) поліедрів $(\text{Sr},\text{La})_2\text{O}_9$ (1) та октаедрів $(\text{Sc},\text{In})\text{O}_6$ (2) в ШПС $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ від ступеня заміщення атомів скандію (значення x)

ШПС фаз на основі скандату $\text{SrLa}_2\text{ScO}_7$ при ізовалентному заміщенні атомів В-позиції (фази $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$) та атомів А-позиції (фази $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ [12] показало як аналогічний характер поведінки в обох системах довжин міжблокових відстаней $(\text{Sr},\text{Ln})_2\text{O}_2$ та ступенів деформації міжблокових поліедрів $(\text{Sr},\text{Ln})\text{O}_9$ при збільшенні значень x , так і однотипний (тривимірний) характер структури кінцевого продукту заміщення (фаза на основі ромбічного перовськіту LaInO_3 , або фаза на основі кубічної модифікації Dy_2O_3). Проте, слід відзначити, що для $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ вищевідзначені зміни будови ШПС значно суттєвіші, оскільки вони безпосередньо зв'язані зі зміною складу і розмірів атомів в А-позиції ШПС.

Аналіз особливостей будови ШПС двошарових скандатів $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ та одношарових скандатів $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ показав, що характер змін довжин міжблокових відстаней в двоша-

ровій ШПС скандату $\text{SrLa}_2\text{ScO}_7$ виявився протилежним від такого при аналогічному типі заміщення в одношаровій ШПС скандату SrNdScO_4 [11]. Це, очевидно, обумовлює відмінності фазового складу зразків, які утворюються внаслідок руйнації ШПС з різним числом шарів октаедрів в перовськітоподібному блоці.

Зокрема, в ШПС $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ зближення двошарових блоків октаедрів $(\text{Sc},\text{In})\text{O}_6$ призводить до з'єднання вершинами октаедрів сусідніх блоків з утворенням замість двовимірних блоків з двох шарів октаедрів $(\text{Sc},\text{In})\text{O}_6$ тривимірного каркаса перовськіту на основі ромбічного LaInO_3 . В результаті цієї трансформації міжблокові поліедри ШПС $(\text{La},\text{Sr})\text{O}_9$ перетворюються в структурі перовськіту в кубооктаедри $(\text{La},\text{Sr})\text{O}_{12}$, а внутрішньоблокові поліедри $(\text{La},\text{Sr})\text{O}_{12}$ ШПС залишаються в закритих кубооктаедричних пустотах утворених чотирма з'єднаними вершинами октаедрами $(\text{Sc},\text{In})\text{O}_6$.

У випадку одношарової ШПС $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ збільшення міжблокової відстані між сусідніми одношаровими блоками октаедрів $(\text{Sc},\text{In})\text{O}_6$ зменшує міцність зв'язування сусідніх блоків. Це призводить до розриву зв'язку між блоками і перебудові відокремлених один від іншого одношарових двовимірних фрагментів ШПС в ланцюжкову структуру типу CaFe_2O_4 , склад якої відповідає формулі $\text{Sr}(\text{NdSc}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}_4$ [11]. Вона утворена ланцюжками сполучених вершинами і ребрами октаедрів $(\text{Nd},\text{Sc}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}_6$ і містить відкриті канали, в яких розміщені великі атоми Sr , координаційне число яких дорівнює 8.

Висновки

Таким чином, в даній роботі встановлені умови ізовалентного заміщення атомів скандію на атоми індію в двошаровій ШПС $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ по типу $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0,4$) та визначена будова ШПС фаз $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{1,8}\text{In}_{0,2}\text{O}_7$ і $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{1,6}\text{In}_{0,4}\text{O}_7$. Аналіз отриманих даних дозволив виявити характер впливу ізовалентного заміщення атомів скандію на будову ШПС фаз $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ та встановити структурні фактори, які обмежують інтервал їх існування. Знання залежностей склад-будова ШПС для ізовалентнозаміщених фаз $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ закладає основи для подальшого регулювання параметрів їх структурно залежних функціональних властивостей.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. — 231 с.
2. Schaak R.E., Mallouk T.E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions // *Chem. Mater.* — 2002. — Vol.14. — No. 4. — P.1455-1471.
3. Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{InO}_{4-d}$ / Kato S., Ogasawara M., Sugai M., Nakata S. // *Solid State Ionics.* — 2002. — Vol.149. — No. 1-2. — P.53-57.
4. Crystal structure and luminescence of layered perovskites $\text{Sr}_2\text{LnInSnO}_8$ / 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. Kim I.S., Nakamura T., Itoh M. Humidity sensing effects of the layered oxides $\text{SrO} \cdot (\text{LaScO}_3)_n$ ($n = 1, 2, \infty$) // *J. Ceram. Soc. Jap.* — 1993. — Vol.101. — No. 7. — P.800-803.
6. 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.
7. 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., Strutynska N.Y. // *French-Ukr. J. Chem.* — 2019. — Vol.7 — No. 1. — P.10-15.
8. Вплив складу на будову шаруватої перовскітоподібної структури індатів $\text{A}^{\text{II}}\text{LaInO}_4$ / Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Бабарик А.А., Тимошенко М.В. // *Доповіді НАН України.* — 2017. — № 4. — С.70-75.
9. 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. // *Вопросы химии и хим. технологии.* — 2019. — № 1. — С.67-72.
10. 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. // *Доповіді НАН України.* — 2019. — № 1. — С.72-78.
11. 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. // *Вопросы химии и хим. технологии.* — 2019. — № 3. — С.53-58.
12. Синтез та кристалічна структура ізовалентнозамішених шаруватих скандатів $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ / Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В., Наконечна О.І. // *Вопросы химии и хим. технологии.* — 2019. — № 6. — С.228-235.
13. Кристалічна структура ізовалентнозамішених 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. // *Доповіді НАН 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. // *Доповіді НАН України.* — 2009. — № 3. — С.155-161.

Надійшла до редакції 13.12.2019

FEATURES OF THE $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ TWO-SLAB STRUCTURE

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 scandium atoms for indium atoms in B position of the $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ two-slab perovskite structure of the $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ type ($0 \leq x \leq 0.4$) are determined by X-ray powder diffraction methods. A destruction of the two-slab structure and formation of the second phase with the rhombic LaInO_3 structure, which is dominant at $x=0.8-2.0$, are observed at a further increase of the indium atoms content in the $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ phases. Orthorhombic crystal structure (Fmmm space group) of the $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ phases with the scandium atoms substitution degrees of 0.2 and 0.4 is determined by the Rietveld procedure. The $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ crystal structure is formed by two-dimensional (infinite in the XY plane) perovskite-like blocks, which consists of two slabs of (Sc,In) O_6 deformed octahedra. The (Sc,In) O_6 octahedra are connected only by vertices, and each (Sc,In) O_6 octahedron has five common vertices with the adjacent octahedra of the same block. There is no direct connection between the (Sc,In) O_6 octahedra of adjacent perovskite-like blocks in the $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ slab structure. Adjacent blocks are separated by a slab of (Sr,La) 2O_9 polyhedra and are held together by means of —O—(Sr, La)—O— bonds. The eight oxygen atoms of the (Sr,La) 2O_9 polyhedron belong to the same block as the (Sr,La) 2 atoms and the one oxygen atom belongs to the neighboring block. Coordination number of the (Sr,La)1 intrablock atoms is equal to 12, and their coordination polyhedron is a deformed cuboctahedron. The distribution of strontium and lanthanum atoms over the $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ structure positions has a partially ordered character with the predominant localization of strontium atoms in the intrablock cuboctahedral voids of the perovskite-like block. Analysis of the structural parameters of the $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ phases shows that a gradual decrease in the length of the (Sr,La)—O2 interblock bonds (from 0.222(2) nm ($x=0$) to 0.213(1) nm ($x=0.4$)) and an increase in the degree of deformation of the (Sr,La) 2O_9 interblock polyhedra (from $68 \cdot 10^{-4}$ ($x=0$) to $95 \cdot 10^{-4}$ ($x=0.4$)) take place with the isovalent substitution of scandium atoms for large indium atoms in the slab structure of the $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$. Reducing the perovskite-like blocks interval makes a two-dimensional slab structure closer to the structure of a three-dimensional perovskite, and an increase in the deformation degree of the (Sr,La) 2O_9 interblock polyhedra leads to an increase in the tension of the interblock space. These changes result in destabilization and destruction of the slab perovskite-like structure of the $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ phases, limit the solid solutions range and cause the absence of $\text{SrLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ indiate.

Keywords: compounds of $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ 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. Schaak R.E., Mallouk T.E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions. *Chemistry of Materials*, 2002, vol. 14, pp. 1455-1471.
3. 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.
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. 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.
6. 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.
7. 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.
8. Titov Y.O., Belyavina N.M., Slobodyanik M.S., Babaryk A.A., Timoschenko M.V. Vplyv skladu na budovu sharuvatoi perovskitopodobnoi struktury indativ $\text{A}^{II}\text{LaInO}_4$ [Influence of composition on organization of layered perovskite-like structure of indates $\text{A}^{II}\text{LaInO}_4$]. *Dopovidi Natsionalnoi Akademii Nauk Ukrainy*, 2017, no. 4, pp. 70-75. (in Ukrainian).
9. 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).
10. 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).
11. 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).
12. Titov Y.A., Belyavina N.M., Slobodyanik M.S., Chumak V.V., Nakonechna O.I. Syntez ta krystalichna struktura izovalentnozamishchennykh sharuvatykh skandativ $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ [Synthesis and crystal structure of isovalently substituted slab $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ scandates]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2019, no. 6, pp. 228-235. (in Ukrainian).
13. Titov Y.O., Belyavina N.M., Slobodyanik M.S., Chumak V.V. Krystalichna struktura izovalentnozamishchennykh 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).