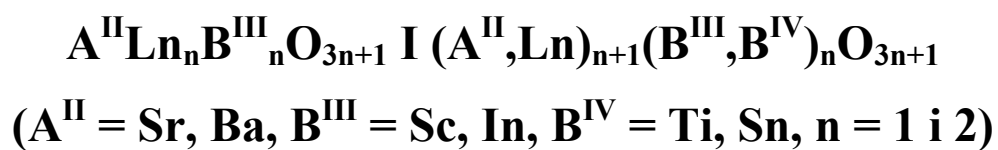


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Житомирський державний університет імені Івана Франка

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

СКАНДАТИ ТА ІНДАТИ РУДЛЕСДЕНА-ПОПЕРА



Монографія

ЖИТОМИР

2026

УДК 548.736.442.6

*Рекомендовано до друку вченою радою Житомирського державного
університету імені Івана Франка
(протокол № 3 від 30.01.2026 р.)*

РЕЦЕНЗЕНТИ:

Неділько С.А. – професор кафедри неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, доктор хімічних наук.

Калугін О.М. – професор кафедри неорганічної хімії, хімічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна Шевченка, кандидат хімічних наук.

Тітов Ю.О. та ін.

Скандати та індати Рудлесдена-Попера $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ і $(A^{II},Ln)_{n+1}(B^{III},B^{IV})_nO_{3n+1}$ ($A^{II} = Sr, Ba, B^{III} = Sc, In, B^{IV} = Ti, Sn, n = 1$ і 2) : монографія / Ю.О. Тітов, В.В. Чумак, М.С. Слободяник, Н.М. Білявина, В.В. Полубінський, Я.А. Краєвська. Житомир: Вид-во ЖДУ імені Івана Франка, 2026, 234 с.

ISBN 978-966-485-329-0

У монографії розглянуті Sc- та In-вмісні представники сімейства оксидних сполук Рудлесдена-Попера $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з шаруватою перовськітоподібною структурою. Наведено особливості одержання, умови заміщень атомів, особливості будови та властивості одно- і двошарових скандатів та індатів типів $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ і $(A^{II},Ln)_{n+1}(B^{III},B^{IV})_nO_{3n+1}$. Для студентів та аспірантів закладів вищої освіти і науковців, які спеціалізуються в галузях неорганічної хімії, кристалохімії, хімії і фізики твердого тіла.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	7
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ОКСИДНИХ СПОЛУК СІМЕЙСТВА РУДЛЕСДЕНА-ПОПЕРА З ШАРУВАТОЮ ПЕРОВСЬКІТОПОДІБНОЮ СТРУКТУРОЮ.....	10
1.1 Література до Розділу 1	16
РОЗДІЛ 2. СКАНДАТИ ТА ІНДАТИ $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ З ШАРУВАТОЮ ПЕРОВСЬКІТОПОДІБНОЮ СТРУКТУРОЮ	30
2.1 Одношарові сполуки типу $A^{II}LnB^{III}O_4$	30
2.2 Двошарові сполуки типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$	34
2.3 Пошук нових тришарових сполук типів $A^{II}Ln_3B_3^{III}O_{10}$ та $A_4(B^{III},B^{IV})_3O_{10}$ і сполук $A_2^{II}Ln_3B_3^{III}O_{11}$ з гетероблоковою ШПС	36
2.4 Література до Розділу 2.....	39
РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМІВ СИНТЕЗУ ОДНО- І ДВОШАРОВИХ СКАНДАТІВ ТА ІНДАТІВ $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$	42
3.1 Особливості механізмів утворення одно-і двошарових скандатів $A^{II}Ln_nSc_nO_{3n+1}$	43
3.1.1 Особливості утворення одношарових скандатів $A^{II}LnScO_4$ із систем сумісноосаджених гідроксиоксалатів та спільно закристалізованих нітратів	43
3.1.2 Особливості утворення двошарових скандатів $A^{II}Ln_2Sc_2O_7$ із систем сумісноосаджених гідроксиоксалатів та спільно закристалізованих нітратів	49
3.2 Особливості утворення одно- і двошарових індатів $A^{II}La_nIn_nO_{3n+1}$ із систем спільно закристалізованих нітратів	54
3.2.1 Особливості утворення одношарових індатів $A^{II}LnInO_4$ із систем спільно закристалізованих нітратів.....	54
3.2.2 Особливості утворення двошарових індатів $A^{II}Ln_2In_2O_7$ із систем	

спільно закристалізованих нітратів.....	55
3.2.3 Особливості утворення ізоморфно заміщених твердих розчинів у системах на основі двошарових індатів $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$	58
3.2.3.1 Особливості утворення ізоморфно заміщених твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$	59
3.2.3.2 Особливості утворення ізоморфно заміщених твердих розчинів $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$	62
3.3 Література до Розділу 2	64
РОЗДІЛ 4. ІЗОМОРФНЕ ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ У ШАРУВАТІЙ ПЕРОВСЬКІТОПОДІБНІЙ СТРУКТУРІ СКАНДАТІВ ТА ІНДАТІВ	
$A_{n+1}(\text{Sc,In})_n\text{O}_{3n+1}$	67
4.1 Ізовалентне заміщення атомів у шаруватій структурі $A^{\text{II}}\text{Ln}_n\text{B}_n^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$	68
4.1.1 Ізовалентне заміщення атомів в одношаровій структурі $A^{\text{II}}\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_4$	68
4.1.2 Ізовалентне заміщення атомів в двошаровій структурі $A^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$	74
4.2 Гетеровалентне заміщення атомів у шаруватій структурі $A^{\text{II}}\text{Ln}_n\text{B}_n^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$	91
4.2.1 Гетеровалентне заміщення атомів в одношаровій структурі $A^{\text{II}}\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_4$	92
4.2.2 Гетеровалентне заміщення атомів в двошаровій структурі $A^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$	96
4.3 Природа фаз $(A^{\text{II}},\text{Ln})_{n+1}(\text{B}^{\text{III}},\text{B}^{\text{IV}})_n\text{O}_{3n+1}$	100
4.4 Література до Розділу 3.....	102
РОЗДІЛ 5. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ШАРУВАТИХ СКАНДАТІВ ТА ІНДАТІВ $A^{\text{II}}\text{Ln}_n\text{B}_n^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ І $(A^{\text{II}},\text{Ln})_{n+1}(\text{B}^{\text{III}},\text{B}^{\text{IV}})_n\text{O}_{3n+1}$ ($A^{\text{II}} = \text{Sr, Ba}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc, In}$, $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Ti, Sn}$, $n = 1$ і 2) ТА ІЗОМОРФНОЗАМІЩЕНИХ ФАЗ НА ЇХ ОСНОВІ	108

5.1 Кристалічна структура сполук та фаз $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$	108
5.1.1 Кристалічна структура одношарових сполук $A^{II}LnB^{III}O_4$	108
5.1.1.1 Кристалічна структура ізовалентно заміщених одношарових фаз типу $A^{II}LnB^{III}O_4$	112
5.1.1.1.1 Кристалічна структура $Sr_{1-x}Ca_xLaB^{III}O_4$ ($B^{III} = Sc, In$)	113
5.1.1.1.2 Кристалічна структура $A^{II}La_{1-x}Ln_x^{I}B^{III}O_4$	116
5.1.1.1.3 Кристалічна структура $SrLnSc_{1-x}In_xO_4$	125
5.1.2 Кристалічна структура двошарових сполук $A^{II}Ln_2B^{III}_2O_7$	128
5.1.2.1 Кристалічна структура ізовалентно заміщених двошарових фаз типу $A^{II}Ln_2B^{III}_2O_7$	141
5.1.2.1.1 Кристалічна структура $A^{II}_{1-x}A^{II*}_xLn_2B^{III}_2O_7$	141
5.1.2.1.2 Кристалічна структура $A^{II}Ln_{2-x}Ln_x^{I}B^{III}_2O_7$	148
5.1.2.1.3 Кристалічна структура $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$	165
5.2 Кристалічна структура гетеровалентно заміщених сполук та фаз $(A,A^I)_{n+1}(B,B^I)_nO_{3n+1}$	177
5.2.1 Кристалічна структура одношарових фаз $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}B^{III}_xO_4$	177
5.2.2 Кристалічна структура двошарових сполук $Sr_2LnB^{III}TiO_7$	180
5.2.3 Кристалічна структура двошарових сполук $Sr_2LnB^{III}SnO_7$	187
5.3 Взаємозв'язки склад – особливості будови шаруватої перовськітоподібної структури скандатів та індатів $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ і $(A^{II},Ln)_{n+1}(B^{III},B^{IV})_nO_{3n+1}$	190
5.4 Література до Розділу 5.....	203
РОЗДІЛ 6. ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СКАНДАТІВ ТА ІНДАТІВ $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ І $(A^{II},Ln)_{n+1}(B^{III},B^{IV})_nO_{3n+1}$	
6.1 Електропровідні та діелектричні властивості сполук типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$	210
6.2 Вплив ізоморфного заміщення атомів на резистивні властивості $A^{II}Ln_nIn_nO_{3n+1}$	214
6.3 Резистивні властивості сполук типу $Sr_2LaB^{III}B^{IV}O_7$	225

6.4 Вплив ізовалентного заміщення атомів La на магнітні властивості фаз $\text{BaLa}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$	227
6.5 Література до Розділу 6.....	230

ПЕРЕДМОВА

Науково-технічний прогрес у більшості галузей сучасної науки й техніки потребує створення нових термостійких, хімічно інертних функціональних матеріалів, які б володіли електрофізичними, каталітичними, оптичними та іншими важливими властивостями, мали низьку собівартість та просту енергозберігаючу технологію отримання.

На сьогодні основою значного числа промислових оксидних функціональних матеріалів є, головним чином, сполуки і тверді розчини із структурою типу перовськіту, зокрема, цирконат-титанат свинцю, титанат барію та їм подібні. Взаємозв'язки склад – будова – властивості в цих матеріалах інтенсивно досліджувались протягом кількох десятиліть, тому вже важко очікувати значного покращення їх характеристик. Подальше суттєве поліпшення функціональних властивостей оксидних матеріалів може бути досягнуто шляхом пошуку й використання нових типів сполук і твердих розчинів на їх основі.

В число таких сполук, безсумнівно, входять сполуки та фази із похідною від тривимірної структури перовськіту двовимірною шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС), яким притаманний цінний комплекс практично важливих властивостей. Зокрема, представники сімейства сполук Рудлесдена-Попера загального складу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з ШПС володіють електропровідними, люмінесцентними, діелектричними, каталітичними та рядом інших властивостей.

До факторів, які суттєво впливають на властивості оксидних функціональних матеріалів, належать особливості будови їх кристалічної структури. Серед представників сімейства Рудлесдена – Попера загального складу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ із ШПС на особливу увагу заслуговують сполуки зі значною розмірною невідповідністю *A*- і *B*-підґраток їх ШПС, оскільки значна частина властивостей оксидних функціональних матеріалів обумовлена деформацією їх кристалічної структури. Зокрема, до таких сполук відносяться скандати та

індати загального складу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$, в A – позиції ШПС яких знаходяться катіони лужноземельних металів та РЗЕ, а у B – позиції ШПС розташовані великі катіони Sc^{3+} та In^{3+} .

Одним із шляхів регулювання деформованості ШПС та, відповідно, структурно чутливих властивостей сполук та фаз типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ є ізоморфні заміщення атомів в їх структурі. Проте, на відміну від більшості сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з ШПС, як можливість, так і характер впливу ізоморфних заміщень атомів на особливості будови ШПС і властивості Sc- та In-вмісних сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ потребували подальших досліджень.

Вирішення задач пов'язаних із визначенням закономірностей енергозберігаючих механізмів утворення Sc- та In-вмісних сполук і фаз типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з ШПС, одержанням на їх основі ізоморфно заміщених твердих розчинів та виявленням для них взаємозв'язків склад – будова – властивість є безумовно актуальним як з наукової, так і практичної точок зору.

У представленій монографії узагальнені багаторічні роботи авторів в області пошуку, визначення умов одержання, ізоморфізму та кристалохімії і властивостей нових Sc- та In-вмісних одно- і двошарових представників сімейства сполук Рудлесдена-Попера загального складу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ (A – Ва, Са, Sr, Ln, B – Sc, In, Ti, Sn).

Матеріал монографії поділено на 6 частин. В першій главі наведена загальна характеристика робіт по синтезу відомих на сьогодні індивідуальних сполук сімейства сполук Рудлесдена-Попера загального складу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$. Друга глава присвячена детальному аналізу робіт по синтезу індивідуальних Sc- та In-вмісних одно- і двошарових сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ та аналізу можливості одержання Sc- та In-вмісних тришарових сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$. В третьому розділі наведені результати досліджень умов одержання і особливостей механізмів утворення із систем спільно осаджених компонентів (гідроксидів, гідроксикарбонатів, гідроксиоксалатів), спільно закристалізованих солей індивідуальних Sc- та In-вмісних одно- і двошарових сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ та твердих розчинів на їх основі. Четверта глава присвячена

дослідженню умов та меж ізовалентного та гетеровалентного типів заміщення атомів як в A -, так і в B -позиціях Sc- та In-вмісних одно- і двошарових сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ синтезу та визначенню природи новоутворених шаруватих фаз. П'ятий розділ присвячено визначенню будови сполук та ізо- і гетеровалентно заміщених одно і двошарових фаз типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, аналізу їх кристалохімічних параметрів та пошуку взаємозв'язків склад – особливості будови шаруватої перовськітоподібної структури скандатів та індатів загального складу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ і $(A^{II},Ln)_{n+1}(B^{III},B^{IV})_nO_{3n+1}$. У шостій главі представлені результати досліджень електрофізичних (електропровідних, діелектричних та магнітних) властивостей Sc- та In-вмісних сполук та ізо- і гетеровалентнозаміщених фаз типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$.

В кінці кожного розділу наведений список використаних джерел, який включає як роботи авторів монографії, так і роботи та огляди інших авторів, що допоможе читачам орієнтуватись в сучасному стані порушених проблем.

Автори висловлюють щире подяку колегам, в співпраці з якими були отримані наведені тут результати – кандидату фізико-математичних наук В.П. Ящуку та доктору фізико-математичних наук О.І. Наконечній.

Автори будуть вдячні читачам за слухні зауваження та побажання.

РОЗДІЛ 1.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ОКСИДНИХ СПОЛУК СІМЕЙСТВА РУДЛЕСДЕНА-ПОПЕРА З ШАРУВАТОЮ ПЕРОВСЬКІТОПОДІБНОЮ СТРУКТУРОЮ

Серед багаточисленних різнотипних оксидних сполук виділяються сімейства сполук з шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) представникам якої притаманний надзвичайно широкий комплекс фізико - хімічних властивостей. В залежності від складу, стехіометрії *A*- і *B*-позицій та деформованості структури сполуки з ШПС володіють рядом практично важливих властивостей: магнітними, електропровідними, йоннообмінними, фотолюмінесцентними, діелектричними, електретними, сегнето- та п'єзоелектричними властивостями, електрохімічною стабільністю, каталітичною активністю та є перспективними катодними матеріалами для твердотільних паливних елементів. Це дозволяє віднести їх та ізоморфно заміщені фази на їх основі до одних із найбільш перспективних поліфункціональних матеріалів сучасної техніки [1-24].

Наявність цих властивостей в значній мірі обумовлена особливостями будови їх ШПС, основною структурною одиницею якої є безпосередньо не зв'язані між собою перовськітоподібні блоки товщиною в *n* шарів сполучених вершинами октаедрів BO_6 [25-32].

На даний час відомо декілька гомологічних рядів (сімейств) оксидних сполук з ШПС. Склад, найбільш важливих із практичної і наукової точок зору, сімейств цих сполук відповідає загальним формулам: $A_n B_n O_{3n+2}$, $A_{n+1} B_n O_{3n+1}$, $A' A_{n-1} B_n O_{3n+1}$, $A_n B_{n-1} O_{3n}$, $A_{n-1} Bi_2 B_n O_{3n+3}$, $Bi_2 Sr_2 Ca_{n-1} Cu_n O_{2n+4}$ (*A* і *B* – катіони металів, *n* – число шарів октаедрів BO_6 у перовськітоподібному блоці) [1-3, 25, 26,29,33].

З кристалохімічної точки зору ШПС є похідною від структури перовськіту. Кристалографічний генезис шаруватих перовськітів можна представити як розсікання (рис.1.1) тривимірної решітки перовськіту (ПС) по

площинах (100) (сімейство Діона-Якобсона $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$), (110) (сімейство $A_nB_nO_{3n+2}$), (111) (гексагональне сімейство $A_nB_{n-1}O_{3n}$) на двовимірні перовськітні блоки товщиною в n шарів октаедрів BO_6 , зсув сусідніх блоків на півребра перовськітового кубу з подальшим введенням додаткових атомів кисню [1,2,29,34]. Сполуки та фази Аурівілліуса $A_{n-1}Vi_2B_nO_{3n+3}$ також відносяться до шаруватих перовськітів, однак їх структура описується як результат регулярного укладання шарів $[Vi_2O_2]^{2+}$ та перовськітних блоків $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]^{2-}$ [1-3].

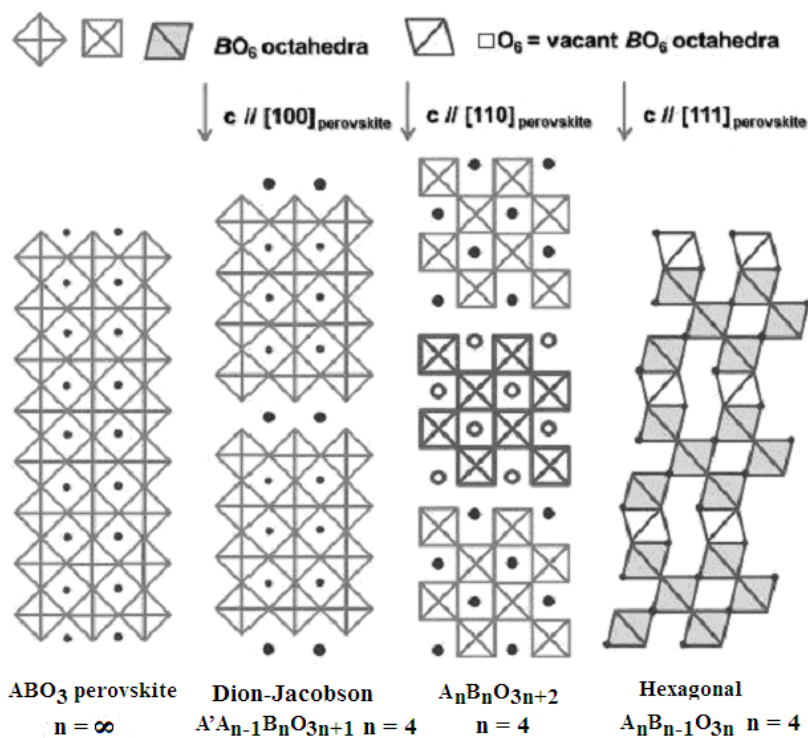


Рис. 1.1. Ідеалізована структура представників сімейств шаруватих перовськітів [1,2,34].

Утворення сполук сімейства $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ можна уявити як розсікання структури тривимірного перовськіту по площинах (100) на безмежні в площині XU двовимірні блоки товщиною в n шарів з'єднаних вершинами октаедрів BO_6 . Їх зсув один відносно іншого на півребра перовськітового кубу в напрямку діагоналі площині XU призводить до утворення між суміжними перовськітними блоками шарів поліедрів AO_9 (рис. 1.2) [2,29]. Безпосередній зв'язок між октаедрами сусідніх блоків відсутній, а з'єднання блоків здійснюється за допомогою атомів типу A через зв'язки $-O-A-O-$

Синтез та визначення кристалічної структури перших представників сімейства сполук загального складу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$: одношарового Sr_2TiO_4 [35], двошарового $Sr_3Ti_2O_7$ та тришарового $Sr_4Ti_3O_{10}$ [36] було проведено в 1957 році С.Н. Рудлесденом та П. Попером, через що зазначене сімейство згодом одержало загальноприйнятту назву сполуки Руддлесдена – Поппера (РП).

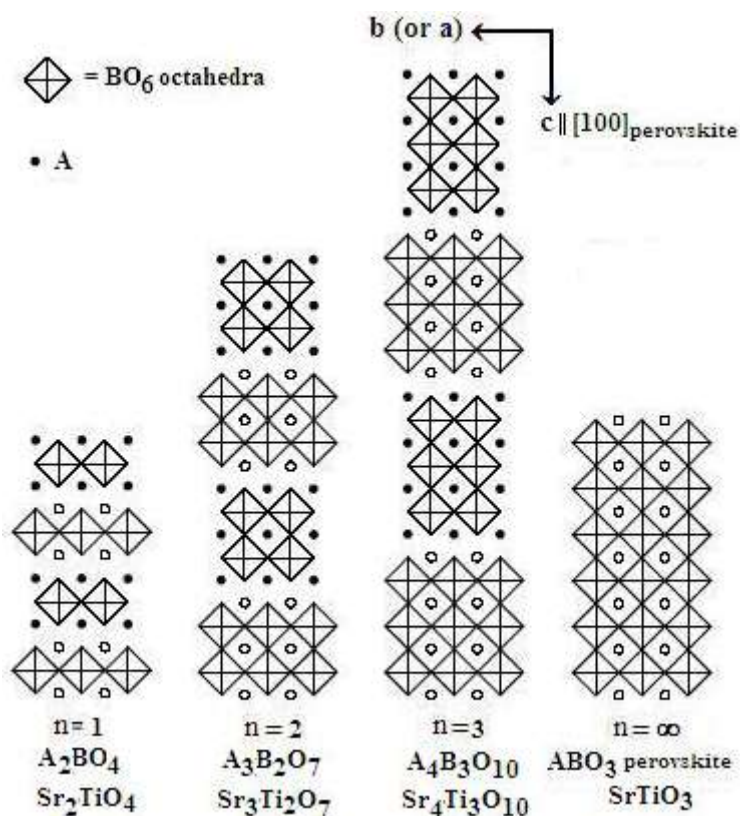


Рис. 1.2. Ідеалізована кристалічна структура сполук РП $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$) та перовськіту ABO_3 ($n = \infty$). Товсті та тонкі лінії позначень октаедрів BO_6 , а також зафарбовані та відкриті кружечки позначень атомів типу A показують різницю у висоті їх розташування перпендикулярно площині рисунка, яка складає $\sim 0,2$ нм [2].

До складу переважної більшості оксидних сполук РП $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ входять метали основних підгруп I – V груп та перехідні d- і 4f- метали ($A = Sr, Ba, Ca, Ln, Na, K$; $B = Al, Ga, Fe, Ni, Cr, Sc, In, Ti, Sn, Zr, Hf, Pb, Mn$). На сьогодні синтезовані представники цього сімейства з числом (n) шарів октаедрів BO_6 в перовськітоподібному блоці від 1 до 5.

Одношарові сполуки типу A_2BO_4

Склад одношарових сполук $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з $n = 1$ відповідає загальній формулі A_2BO_4 . На сьогодні відомо близько двох десятків сполук A_2BO_4 , що містять в A -позиції атоми одного елемента. Переважно до складу сполук такого типу входять катіони лужноземельних елементів в A -позиції та чотиривалентні

елементи в B -позиції ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$; $B = \text{Sn, Ti, Zr, Pb, Mn, W, Cr, Fe, Ru}$) [1,2,14,15,25,26,29]. Зокрема, синтезовані одношарові сполуки загального складу $A_2B^{IV}O_4$: $\text{Sr}_2B^{IV}O_4$ ($B^{IV} = \text{Sn, Ti, Zr, Hf}$) [2,35,37,38], $\text{Ba}_2B^{IV}O_4$ ($B^{IV} = \text{Sn, Zr, Hf, Pb}$) [2,38], $A_2\text{MnO}_4$ ($A = \text{Ca, Sr}$) [39,40], Sr_2VO_4 [41,42], Sr_2CrO_4 [43], Sr_2FeO_4 [49], Sr_2RhO_4 [44], $A_2\text{RuO}_4$ ($A = \text{Sr, Ba}$) [2,45].

Інші представники сполук сімейства РП $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ загального складу A_2BO_4 в A -позиції містять катіони лужних металів або деяких рідкоземельних елементів (РЗЕ): $A_2\text{UO}_4$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) [2,46], Eu_2TiO_4 [50], Ln_2NiO_4 [47,48].

Одношарові сполуки типу $AA^I BO_4$

Більш численними, ніж сполуки A_2BO_4 з атомами одного елемента в A -позиції ШПС, є одношарові представники сполук $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ складу $AA^I B^{III} O_4$, що містять в A -позиції ШПС різнотипні атоми, зокрема атоми лужноземельних металів та атоми РЗЕ, а в B -позиції розташовані тривалентні атоми ($B^{III} = \text{Al, Ga, Cr, Fe, Co, Ni, Mn, V, Sc, In}$) [1,2,14,15,17,18,25,26,29,51-56].

На сьогодні синтезована значна кількість кальційвмісних та стронційвмісних алюмінатів складу CaLnAlO_4 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb, Y}$) [2,57,58] та SrLnAlO_4 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$) [2,59]. Не менш численними є представники стронційвмісних скандатів SrLnScO_4 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Eu}$) [51,52] та нікелатів SrLnNiO_4 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$) [14,53,60] CaNdNiO_4 [53]. Досить численним є ряд хромітів складу CaLnCrO_4 ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Gd}$) [61]. На сьогодні одержані також галати $A^{II}\text{LnGaO}_4$ ($A^{II} = \text{Ca, Sr, Ln} = \text{La} - \text{Nd}$) [2], індати SrLnInO_4 ($\text{Ln} = \text{La, Pr}$) [18,54], BaLaInO_4 [54], ванадій-, хром- та манганвмісні сполуки складу SrLnVO_4 ($\text{Ln} = \text{La, Nd}$) [62,63], SrNdCrO_4 та SrNdMnO_4 [64]. В літературі наведено дані про одержання одношарових сполук РП з атомами елементів підгрупи феруму в B -позиції: CaLaFeO_4 [65], $A^{II}\text{LnFeO}_4$ ($A^{II} = \text{Sr, Ba, Ln} = \text{La, Nd}$) [55,56,65,66,67], SrLnCoO_4 ($\text{Ln} = \text{La, Nd}$) [68, 69]. Встановлено існування купрумвмісної сполуки складу SrLaCuO_4 [70].

Одержані також одношарові титанати в A -позиції ШПС яких розташовані атоми лужних металів складу $A^I\text{LnTiO}_4$ ($A^I = \text{Na, K, Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) [71,72].

Двошарові сполуки типу $A_3B_2O_7$

На сьогодні синтезована велика кількість двошарових представників сполук сімейства РП $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$. До таких, що містять в A -позиції атоми одного елемента належать титанати $A^{II}_3Ti_2O_7$ ($A^{II} = Ca, Sr, Eu$) [73,36,2-92], цирконати $A_3Zr_2O_7$ ($A = Sr, Ba$) [73,74] гафнат $Sr_3Hf_2O_7$ [75]. Відомо також про існування станатів $A_3Sn_2O_7$ ($A = Sr, Ba$) [76] та плумбатів $Ba_3Pb_2O_7$ [77].

Синтезовані також двошарові представники цього сімейства, що містять у B -позиції атоми ванадію - $Sr_3V_2O_7$ [78], хрому - $Sr_3Cr_2O_7$ [79] та мангану - $A_3Mn_2O_7$ ($A = Ca, Sr$) [80,81]. Одержані також сполуки РП з атомами елементів VIII групи в B -позиції. Зокрема, це ферумвмісні $A_3Fe_2O_7$ ($A = Sr, Ba$) [2,76,55], нікельвмісний $La_3Ni_2O_7$ [82] та сполуки РП, що містять атоми елементів платинових металів - $Sr_3Ru_2O_7, Sr_3Ir_2O_7$ [79].

Двошарові сполуки типу $A^{II}Ln_2B^{III}_2O_7$

У кристалічній ґратці двошарових сполук РП $A_3B_2O_7$, на відміну від одношарової ШПС, для катіонів типу A є дві різні позиції. Це створює можливість одночасного введення у їх ШПС двох різнотипних катіонів A з утворенням сполук РП складу $A^{II}Ln_2B^{III}_2O_7$. Із сполук цього типу відомі, зокрема, такі: алюмінати $SrLn_2Al_2O_7$ ($Ln = La - Ho$) [83], ферити $SrLn_2Fe_2O_7$ ($Ln = La - Dy$) [2,84,85], $BaLn_2Fe_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Eu$) [85], манганіти $BaLn_2Mn_2O_7$ ($Ln = Nd - Tb$) [76,86,87,88,89], скандати $SrLn_2Sc_2O_7$ ($Ln = La - Tb$) [90,91], $BaLn_2Sc_2O_7$ ($Ln = La - Gd$) [92] та індати $BaLn_2In_2O_7$ ($Ln = La - Nd$) [27,93].

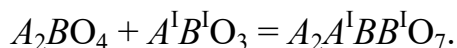
Інформація про існування кобальтвмісних представників обмежена, зокрема в літературі описано можливість одержання $SrSm_2Co_2O_7$ та $SrGd_2Co_2O_7$ [76,94].

Двошарові сполуки типу $(A^{II}, Ln)_{n+1}(B^{III}, B^{IV})_nO_{3n+1}$

На відміну від великої кількості синтезованих сполук РП, в складі яких в A -позиції одночасно знаходяться різнотипні атоми, інформація про можливість

одержання сполук РП, в структурі яких в *B*-позиції одночасно знаходяться різновалентні атоми обмежена.

З кристалохімічної точки зору утворення нових двошарових перовськітів $A_3B_2O_7$ можна представити як “дорощування” другого шару октаєдрів $B^I O_6$ у одношаровому перовськітному блоці A_2BO_4 перовськітом $A^I B^I O_3$ за схемою:



Використовуючи такий підхід в роботах [95,96,97] шляхом термообробки еквімолярних сумішей $Sr_2 B^{IV} O_4$ ($B^{IV} = Ti, Sn$) і $Ln B^{III} O_3$ ($B^{III} = Sc, In$), а також $SrLn_2 Sc_2 O_7$ і $Sr_3 B^{IV} O_7$ ($B^{IV} = Ti, Sn$) синтезовано ряд двошарових перовськітів, які містять одночасно різнотипні атоми у *A*- та *B*-позиціях складу $Sr_2 Ln Sc Ti O_7$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$), $Sr_2 Ln Sc Sn O_7$ ($Ln = La, Pr$), $Sr_2 Ln In Ti O_7$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$) і $Sr_2 Ln In Sn O_7$ та показано, що $Sr_2 Ln Ti In O_7$ ($Ln = La - Sm$) і $Sr_2 Ln Sn In O_7$ ($Ln = La, Pr$) є індивідуальними сполуками, а не твердими розчинами [98]. Більш детальна інформація стосовно сполук РП типу $(A^{II}, Ln)_{n+1} (B^{III}, B^{IV})_n O_{3n+1}$ наведена в Розділах 4 та 5.

Слід також відзначити, що авторами роботи [99] синтезована також перша двошарова сполука РП з три- та п'ятивалентними катіонами у *B*-позиції ШПС - $Sr_3 Fe Ta O_7$.

Тришарові сполуки типу $A_4 B_3 O_{10}$

Кількість синтезованих на сьогодні тришарових представників сімейства сполук РП загального складу $A_{n+1} B_n O_{3n+1}$ менша, ніж аналогічних одно- та двошарових сполук.

Тришарові представники сполук типу $A_{n+1} B_n O_{3n+1}$ переважно містять в *B*-позиції атоми елементів IV групи: титанат кальцію $Ca_4 Ti_3 O_{10}$ [100,101], титанат, цирконат та гафнат стронцію $Sr_4 B^{IV} O_{10}$ ($B^{IV} = Ti, Zr, Hf$) [2,76,79], плюмбат барію $Ba_4 Pb_3 O_{10}$ [102]. Відомі також манган- $A_4 Mn_3 O_{10}$ ($A = Ca, Sr$) [81, 86], ванадій- $Sr_4 V_3 O_{10}$ [78], хром- $Sr_4 Cr_3 O_{10}$ [79], ферум- $Sr_4 Fe_3 O_{10}$ [2,103], та рутенійвмісні $Sr_4 Ru_3 O_{10}$ [104] тришарові представники сімейства РП.

Тришарові сполуки типу $A^I_2Ln_2Ti_3O_{10}$

Наявність у тришаровій ШПС сполук РП двох різних позицій типу A обумовила можливість синтезу ряду тришарових сполук РП, які містять в A -позиції різнотипні катіони (катіони лужних металів та РЗЕ) загального складу $A^I_2Ln_2Ti_3O_{10}$. Насамперед, це натрій- $Na_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($Ln = La, Nd$) [105,106] та калійвмісні $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($Ln = La - Dy$) [107,108,109,110] представники цього сімейства. В літературі також є дані про одержання сполук РП в A -позиції яких розташовані атоми і інших лужних металів: літію $LiLa_2Ti_3O_{10}$ [111] та рубідію $Rb_2La_2Ti_3O_{10}$ [108]. Є інформація про синтез аргентумвмісної сполуки складу $Ag_2La_2Ti_3O_{10}$ [107].

Чотири- та п'ятишарові сполуки $A_5B_4O_{13}$ та $A_6B_5O_{16}$

Найменш численними представниками сполук РП $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з ШПС є чотири- та п'ятишарові сполуки. Зокрема, в літературі є дані про можливість синтезу невеликого числа чотири- ($n = 4$) і п'ятишарових ($n = 5$) представників сполук сімейства РП, зокрема таких як: чотиришаровий $Sr_5Ti_4O_{13}$ та п'ятишаровий титанати стронцію $Sr_6Ti_5O_{16}$ [112], чотиришаровий ніобат складу $Na_2Ca_2Nb_4O_{13}$ [112,113,114]. Одержано і багатошарові сполуки сімейства РП з атомами рутенію в B -позиції загального складу $Sr_{n+1}Ru_nO_{3n+1}$ ($n = 4, 5$) [112].

В цілому, розглядаючи сімейство сполук РП $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, слід відзначити дуже обмежене число відомих сполук в перовськітоподібних блоках яких розташовані великі за розмірами атоми Sc та In. Одержана авторами монографії більш детальна інформація стосовно скандій- та індійвмісних сполук РП $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з ШПС наведена в розділах 2 – 6.

1.1 Література до Розділу 1.

1. Lichtenberg F. Synthesis of perovskite-related layered $A_nB_nO_{3n+2} = ABO_x$ type niobates and titanates and study of their structural, electric and magnetic properties / F. Lichtenberg, A. Herrnberger, K. Wiedenmann, J. Mannhart // Prog. Solid State Chem. – 2001. – V. 29, № 1-2. – P. 1-70.

2. Lichtenberg F. Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type $A_nB_nO_{3n+2}$, $A^I A_{k-1} B_k O_{3k+1}$ and $A_m B_{m-1} O_{3m}$ / F. Lichtenberg, A. Herrner, K. Wiedenmann // Prog. Solid State Chem. – 2008. – V. 36, № 4. – P. 253-387.
3. Zhang F-Q. Recent progress on bismuth layer-structured ferroelectrics / F-Q. Zhang, Y-X. Li // J. Inorg. Mater. – 2014. – V. 29, № 5. – P. 449-460.
4. Zhang S. Piezoelectric materials for high temperature sensors / S. Zhang, F. Yu // J. Amer. Ceram. Soc. – 2011. – V. 94. – P. 3153-3170.
5. Nyman M. Unique $LaTaO_4$ polymorph for multiple energy applications / M. Nyman, M.A. Rodriguez, L.E.S. Rohwer, J.E. Martin, M. Waller, F.E. Osterloh // Chem. Mater. – 2009. – V. 21. – P. 4731-4737.
6. Cahill D.G. Low thermal conductivity of $CsBiNb_2O_7$ epitaxial layers / D.G. Cahill, A. Melville, D.G. Schlom, M.A. Zurbuchen // Appl. Phys. Lett. – 2010. – V. 96, № 12. – P. 121903.
7. Ukita T. Magnetic and dielectric properties of layered perovskite $Gd_2Ti_2O_7$ thin film epitaxially stabilized on a perovskite single crystal / T. Ukita, Y. Hirose, S. Ohno, K. Hatabayashi, T. Fukumura, T. Hasegawa // J. Appl. Phys. – 2012. – V. 111. – P. 07D909.
8. Пат. 9058 Україна, МПК H01g 7/02. Керамічний матеріал для виготовлення електретів / Сич А.М., Нестеренко П.С., Тітов Ю.О., Євсеева Р.Я.
9. Пат. 18310 Україна, МПК H01g 7/02. Керамічний матеріал / Сич А.М., Нестеренко П.С., Тітов Ю.О.
10. Titov Yu.A. Synthesis, structure and ferroelectric properties of heteroblock slab phases in $La_2Ti_2O_7 - LaTaO_4$ system / Yu.A. Titov, A.M. Sych, V.Ya. Markiv, N.N. Belyavina, A.A. Kapshuk, V.P. Yaschuk // J. Alloys Comp. – 2001– V. 316, № 1-2. – P. 309-315.
11. Chukova O. Luminescence processes in $A^{II}_3LaNb_3O_{12}$ ($A^{II} = Ba, Sr$) layered perovskites / O. Chukova, O. Gomenyuk, S. Nedilko, V. Polubinskii, V. Scherbatsky, V. Sheludko, Y. Titov // Optical Materials – 2014. – V. 36. – P. 1709-1714.

12. Titov Y.O. Electret properties of the $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ with five-layered perovskite-like structure / Y.O. Titov, M.S. Slobodyanik, N.M. Belyavina, O.I. Nakonechna, V.V. Chumak, R.M. Kuzmin // *Functional Materials* – 2017. – V. 24, № 4. – P. 559-562.
13. Chukova O. Crystallographic features and nature of luminescence centres of the niobate and tantalate compounds with layered perovskite-like structure / O. Chukova, S. Nedilko, Y. Titov, V. Sheludko // *Open Mater. Sci. J.* – 2018. – V. 12. – P. 2-13.
14. Nirala G. Ruddlesden-Popper phase A_2BO_4 oxides: Recent studies on structure, electrical, dielectric and optical properties / G. Nirala, D. Yadav, S.J. Upadhyay // *Advanced Ceramics* – 2020. – V. 9, № 2. – P. 129-148.
15. Ding P. Review on Ruddlesden–Popper perovskites as cathode for solid oxide fuel cells / P. Ding, W. Li, H. Zhao, C. Wu, L. Zhao, B. Dong, S. Wang // *J. Physics: Materials* – 2021. – V. 4, № 2. – P. 022002.
16. Svensson G. Crystal structure and coordination of B-cations in the Ruddlesden–Popper phases $\text{Sr}_{3-x}\text{Pr}_x(\text{Fe}_{1.25}\text{Ni}_{0.75})\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) / G. Svensson, L. Samain, J.J. Biendicho, A. Mahmoud, R.P. Hermann, S.Y. Iatomin, J. Grins // *Inorganics* – 2018. – V. 6, № 3. – P. 89.
17. Xiao H. Ruddlesden–Popper perovskite oxides for photocatalysis-based water splitting and wastewater treatment. / H. Xiao, P. Liu, W. Wang, R. Ran, W. Zhou, Z. Shao // *Energy & Fuels* – 2020. V. 34, № 8. – P. 9208-9221(Review).
18. Kato S. Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{InO}_{4-d}$ / S. Kato, M. Ogasawara, M. Sugai, S. Nakata // *Solid State Ionics* – 2002. – V. 149. – P. 53-57.
19. Titov Y.A. Sr substitution impact on the crystal structure and electrophysical properties of the phases on the base of $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ / Y.A. Titov, N.N. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna, N.Yu. Strutynska, R.N. Kuzmin // *Chemical Papers* – 2022. – V. 76, № 11. – P. 6931-6939.

20. Titov Y. Effect of isovalent substitution on the crystal structure and properties of two-slab indates $\text{BaLa}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ / Y. Titov, N. Belyavina, M. Slobodyanik, O. Nakonechna, N. Strutynska, M. Tymoshenko // *Open Chemistry* – 2020. – V. 18. – P. 1294-1303.
21. Prado F. Synthesis, crystal chemistry, and electrical and magnetic properties of $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.8$) / F. Prado, A. Manthiram // *J. Sol. St. Chem.* – 2001. – V. 158, № 2. – P. 307-314.
22. Kamimura S. 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 / S. Kamimura, H. Yamada, C.-N. Xu // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V. 101. – P. 091113.
23. Titov Yu. Crystal structure and luminescence of layered perovskites $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ / Yu. Titov, S.G. Nedilko, V. Chornii, V. Scherbatskii, N. Belyavina, V. Markiv, V. Polubinskii // *Solid State Phenomena* – 2015. – V. 230. – P. 67-72.
24. Shimizu K Photocatalytic water splitting on Ni-intercalated Ruddlesden-Popper tantalate $\text{H}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$ / K. Shimizu, S. Itoh, T. Hatamachi, T. Kodama, M. Sato, K. Toda // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17, № 20. – P. 5161-5166.
25. Mitchel R.H. Perovskites. Modern and ancient / R.H. Mitchel. – Ontario, Canada: Almaz Press, 2002. – 318 p.
26. Schaak R.E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions / R.E. Schaak, T.E. Mallouk // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14, № 4. – P. 1455-1471.
27. Тітов Ю.О. Синтез і кристалічна структура $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявіна, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.П. Ящук // *Доп. НАН України* – 2010. – № 1. – С. 148-154.
28. Titov Y.A. Effect of size factor on the Ruddlesden-Popper single-slab compounds structure features / Y.A. Titov, N.N. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna, N.Y. Strutynska // *French-Ukrainian J. Chemistry* – 2019. – Vol. 7, № 1. – P. 10-15.
29. Слободяник М.С. Ізоморфно-заміщені шаруваті складнооксидні сполуки / М.С. Слободяник, Ю.О. Тітов, В.В. Чумак, К.В. Тереміленко, Н.Ю. Струтинська. – Київ: Ліра-К, 2024. – 274 с.

30. Тітов Ю.О. Закономірності впливу ізовалентних заміщень атомів на будову фаз на основі сполук типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак // Доп. НАН України – 2024. – № 1. – С. 58-63.
31. Тітов Ю.О. Кристалічна структура ізовалентнозаміщених шаруватих індатів $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак // Доп. НАН України – 2016. – № 6. – С. 95-102.
32. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура ізовалентнозамішених шаруватих скандатів $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, О.І. Наконечна // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii* – 2019. – № 6. – Р. 228-235.
33. Zhang J. A Review on strain study of cuprate superconductors / J. Zhang, H.Wu, G.Zhao, L.Han, J.Zhang // *Nanomaterials* – 2022. – V. 12, № 19. – P. 3340.
34. Levin I. Symmetry classification of the layered perovskite-derived $A_nB_nX_{3n+2}$ structures / I. Levin, L.A. Bendersky // *Acta Crystallogr. Sect. B.* – 1999. – V. 55. – P. 853-866.
35. Ruddlesden S.N. New compounds of the K_2NiF_4 type / S.N. Ruddlesden, P. Popper // *Acta Crystallographica* – 1957. – V. 10, №. 7. – P. 538-539.
36. Ruddlesden S.N. The compounds $Sr_3Ti_2O_7$ and its structure / S.N. Ruddlesden, P. Popper // *Acta Crystallographica* – 1958. – V. 11, №. 1. – P. 54-55.
37. Kumar U. Investigation of structural, optical and electrical properties of Sr_2SnO_4 , $Sr_{1.99}Eu_{0.01}SnO_4$ and $Sr_2Sn_{0.99}Eu_{0.01}O_4$ Ruddlesden Popper oxide / U. Kumar, S. Upadhyay // *Materials Research Express* – 2019. – V. 6, № 5. – P. 055805.
38. Saini N. Study of optical phonons of monolayered Ruddlesden-Popper compounds A_2ZrO_4 (A = Sr, Ba) / N. Saini, R. Jindal, A. Tripathi, A. Garg // *J. Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* – 2023. – № 3. – P. 1301-1308.
39. Tlili M.T. Charge ordering analysis by electrical and dielectric measurements in $Ca_{2-x}Pr_xMnO_4$ ($x = 0-0.2$) compounds / M.T. Tlili, N. Chihaoui, M. Bejar, E. Dhahri, M.A. Valente, E.K. Hlil // *J. Alloys and Compounds* – 2011. – V. 509, № 22. – P. 6447-6451.

40. Wang M. Impact of Sr_2MnO_4 preparation process on its electrical resistivity / M. Wang, K.-D. Woo // *Energy Conversion and Management* – 2008. – V. 49, № 8. – P. 2409-2412.
41. Ueno T. Effect of offstoichiometry on the physical properties of Sr_2VO_4 / T. Ueno, J. Kim, M. Takata, T. Katsufuji // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2014. – V. 83. – P. 034708.
42. Giannakopoulou V. SrVO_3 and Sr_2VO_4 , electrical properties below and above room T / V. Giannakopoulou, P. Odier, J.M. Bassat, J.P. Loup // *Solid State Communications*. – 1995. – V. 93, № 7. – P. 579-583.
43. Sakurai H. Synthesis conditions and magnetic properties of Sr_2CrO_4 with the K_2NiF_4 -type structure / H. Sakurai // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2014. – V. 83. – P. 123701.
44. Perry R.S. Sr_2RhO_4 : a new, clean correlated electron metal / R.S. Perry, F. Baumberger, L. Balicas, N. Kikugawa, N.J.C. Ingle, A. Rost, J.F. Mercure, Y. Maeno, Z.X. Shen, A.P. Mackenzie // *New J. Physics* – 2006. – V. 8. – P. 175.
45. Mao Z.Q. Crystal growth of Sr_2RuO_4 / Z.Q. Mao, Y. Maeno, H. Fukazawa // *Mat. Res. Bull.* – 2000. – V. 35, № 11. – P. 1813-1824.
46. Volkovich V.A. The electronic spectra of alkali metal uranates and band assignments: an analysis of their diffuse reflectance spectra / V.A. Volkovich, T.R. Griffiths, D.J. Fray, R.C. Thied // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – V. 3. – P. 5182-5191.
47. Takahashi S. Electrode properties of the Ruddlesden–Popper series, $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, \text{ and } 3$), as intermediate-temperature solid oxide fuel cells / S. Takahashi, S. Nishimoto, M. Matsuda, M. Miyake // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2010. – V. 93, № 8. – P. 2329-2333.
48. Wan J. $\text{Nd}_{2-x}\text{La}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, a mixed ionic/electronic conductor with interstitial oxygen, as a cathode material / J. Wan, J.B. Goodenough, J.H. Zhu // *Solid State Ionics* – 2007. – V. 178, № 3–4. – P. 281-286.

49. Foudi S. Synthesis and structural, morphological, and chimico-optical properties of Sr_2FeO_4 Ruddlesden-Popper oxide / S. Foudi, K. Guessoum, S. Ramdani, M. Hamici, P. Saint-Gregoire // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* – 2024. – V. 99. – P. 18.
50. Chien C. L. Magnetic properties of EuTiO_3 , Eu_2TiO_4 , and $\text{Eu}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ / C. L. Chien, S. Bendedetti, F. D. Barros // *Physical Review B* – 1974. – V. 10. – P. 3913-3922.
51. Patel R. LnSrScO_4 (Ln = La, Ce, Pr, Nd and Sm) systems and structure correlations for A_2BO_4 (K_2NiF_4) structure types / R. Patel, C. Simon, M. T. Weller // *J. Solid State Chem.* – 2007. – V. 180. – P. 349-359.
52. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура SrEuScO_4 / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.П. Ящук // *Доп. НАН України* – 2009. – № 4. – С. 158-163.
53. Takeda Y. Crystal chemistry and transport properties of $\text{Nd}_{2-x}\text{A}_x\text{NiO}_4$ (A=Ca, Sr, or Ba, $0 < x < 1/4$) / Y. Takeda, M. Nishijima, N. Imanishi, R. Kanno, O. Yamamoto, M. Takano // *J. Solid State Chem.* – 1992. – V. 96. – P. 72-83.
54. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура BaLnInO_4 та SrLnInO_4 (Ln - La, Pr) / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська // *Доп. НАН України* – 2009. – № 10. – С. 160-166.
55. Parida S.C. Thermodynamic properties of quaternary oxides in the system Ba–La–Fe–O by differential scanning calorimetry and solid-state electrochemical cells / S.C. Parida, S.K. Rakshit, S.K. Rakshit, S. Dash, V. Venugopal // *J. Chem. Thermodynamics* – 2004. – V. 36, № 10. – P. 911-917.
56. Rakshit S.K. Thermodynamics of $\text{BaNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ and BaNdFeO_4 in the system Ba - Nd - Fe - O / S.K. Rakshit, S.C. Parida, S. Dash, Z. Singh, V. Venugopal // *Thermochimica Acta* – 2006. – V. 443. – P. 98-104.
57. Ankoji P. Structural analysis of CaLaAlO_4 powder via solid state method / P. Ankoji, B.H. Rudramadevi // *International J. Research in Applied Science & Engineering Technology* – 2018. – V. 6, № III. – P. 213-216.
58. Yi L. Structures and microwave dielectric characteristics of compounds in vicinity of CaNdAlO_4 in $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ternary system / L. Yi, M.M. Mao,

- L. Li, X.M. Chen // *Advances in Applied Ceramics* – 2013. – V. 112, № 1. – P. 46-52.
59. Wang S. Two K20 microwave dielectric ceramics SrLnAlO_4 (Ln = Eu, Gd) with near-zero τ and contrasting $Q \times f$ / S. Wang, W. Fang, D. Wu, K. Meng, Y. Tang, J. Yang, M. Ding, H. Lin, L. Fang // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2024. – V. 44, № 11. – P. 6470-6476.
60. Aguadero A. Effect of Sr content on the crystal structure and electrical properties of the system $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) / A. Aguadero, M.J. Escudero, M. Pérez, J.A. Alonso, V. Pomjakushin, L. Daza // *Dalton Trans.* – 2006. – № 36. – P. 4377-4383.
61. Daoudi A. Sur de nouvelles series de phases CaLnCrO_4 et $\text{Ca}_{1+x}\text{Ln}_{1-x}\text{CrO}_4$ (Ln= Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) / A. Daoudi, G. Le Flem // *Mat. Res. Bull.* – 1973. – V. 8, № 9. – P. 1103-1109.
62. Dun Z.L. LaSrVO_4 : A candidate for the spin-orbital liquid state / Z.L. Dun, V.O. Garlea, C.Yu, Y. Ren, E.S. Choi, H.M. Zhang, S. Dong // *Phys. Rev. B* – 2014. – V. 89, № 23. – P. 235131.
63. Greedan J.E. The series LnSrVO_4 : synthesis, crystal structure, crystal chemistry and magnetic susceptibilities / J.E. Greedan, W. Gong // *J. Alloys Comp.* – 1992. – V. 180. – P. 281-287.
64. Sander K. Zur oktaederstreckung an A_2BO_4 - verbindungen: SrNdMnO_4 und SrNdCrO_4 / K. Sander, U. Lehmann, Hk. Mueller-Buschbaum // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* – 1981. – V. 480. – P. 153-156.
65. Sharma I.B. Solid state chemistry of Ruddlesden-Popper type complex oxides / I.B. Sharma, D. Singh // *Bull. Mater. Sci.* – 1998. – V. 21, № 5. – P. 363-374.
66. Hwang J. Magnetic transitions and magnetodielectric effect in the antiferromagnet SrNdFeO_4 / J. Hwang, E. S. Choi, H. D. Zhou, Y. Xin, J. Lu, P. Schlottmann // *Physical review B* – 2012. – V. 85. – P. 224429.
67. Qureshi N. Magnetic structure and magnon dispersion in LaSrFeO_4 / N. Qureshi, H. Ulbrich, Y. Sidis, A. Cousson, M. Braden // *Phys. Rev.* – 2013. – V. B 87. – P. 054433.

68. Yang X. Structure of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4\pm\lambda}$ ($x = 0.0 - 1.0$) and their catalytic properties in the oxidation of CO and C_3H_8 / X. Yang, L. Luo, H. Zhong // *Appl. Catal. A.* – 2004. – V. 272, № 1–2. – P. 299-303.
69. Liu Y. Microstructures and electric characteristics of SrNdCoO_4 ceramics with K_2NiF_4 structure / Y. Liu, X.M. Chen, X.Q. Liu, L. Li // *J. Electroceramics* – 2008. – V. 21, № 1-4. – P. 706-710.
70. Goodenough J.B. Sur une nouvelle phase oxygénée du cuivre + III: SrLaCuO_4 / J.B. Goodenough, G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller // *J. Sol. St. Chem.* – 1973. – V. 8, № 4. – P. 325-330.
71. Schaak R.E. KLnTiO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$): A new series of Ruddlesden-Popper phases synthesized by ion-exchange of HLnTiO_4 / R.E. Schaak, T.E. Mallouk // *J. Sol. St. Chem.* – 2001. – V. 161. – P. 225-232.
72. Stackhouse C. Syntheses and crystal structures of the compounds NaLnTiO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) / C. Stackhouse, D.E. Bugaris, H.S. Khalsa, Q. Zhao, M. Bharathy, H-C. Loye // *J. Chemical Crystallography* – 2012. – V. 42. – P. 529-532.
73. Yoshida S. Ferroelectric $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$: Competition between hybrid improper ferroelectric and antiferroelectric mechanisms / S. Yoshida, K. Fujita, H. Akamatsu, O. Hernandez, A.S. Gupta, F.G. Brown, H. Padmanabhan, A.S. Gibbs, T. Kuge, R. Tsuji, S. Murai, J.M. Rondinelli, V. Gopalan, K. Tanaka // *Advanced Functional Materials* – 2018. – V. 28, № 30. – P. 1801856.
74. Buscaglia V. Kinetics and mechanism of formation of barium zirconate from barium carbonate and zirconia powders / V. Buscaglia, G. Costa // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2003. – V. 86, № 1. – P. 19-26.
75. Barbosa M.C.B. Pressure-induced phase transformations of quasi-2D $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{O}_7$ / M.C.B. Barbosa, E.L. Silva, P. Neenu Lekshmi, M.L. Marcondes, L.V.C. Assali, H.M. Petrilli, A.M.L. Lopes, J.P. Araújo // *Phys. Chem. C.* – 2023. – V. 127, № 31. – 15435-5442.
76. Powder diffraction file 2003: PDF – 2, Database Sets 1- 89.

77. Ma W. Effect of BaCO₃ and Pb₃O₄ on properties of BaTiO₃-based PTCR ceramics / W. Ma, Y. Qu, Y. Hao // Key Engineering Materials – 2007. – V. 280-283. – P. 349-352.
78. Nazaki A. Layered perovskite compounds Sr_{n+1}V_nO_{3n+1} ($n=1, 2, 3,$ and ∞) / A. Nazaki, H. Yoshikawa, T. Wada // Physical Review B – 1991. – V. 43, № 1. – P. 181-185.
79. Kafalas J.A. High pressure synthesis of (ABX₃) (AX)_n compounds / J.A. Kafalas, J.M. Longo // J. Sol. St. Chem. – 1972. – V. 4, № 1. – P. 55-59.
80. Fawcett I.D. Structure, magnetism, and properties of Ruddlesden–Popper calcium manganates prepared from citrate gels / I. D. Fawcett, J. E. Sunstrom, M. Greenblatt, M. Croft, K. V. Ramanujachary // Chem. Mater. – 1998. – V. 10, № 11. – P. 3643-3651.
81. Battle P.D. Crystal and magnetic structures of Ca₄Mn₃O₁₀, an $n = 3$ Ruddlesden–Popper compound / P.D. Battle, M.A. Green, J. Lago, J.E. Millburn // Chem. Mater. – 1998. – V. 10, № 2. – P. 658-664.
82. Zhang Y. High-temperature superconductivity with zero resistance and strange-metal behaviour in La₃Ni₂O_{7- δ} / Y. Zhang, D. Su, Y. Huang, Z. Shan, H. Sun, M. Huo, K. Ye, J. Zhang, Z. Yang, Y. Xu, Y. Su, R. Li, M. Smidman, M. Wang, L. Jiao, H. Yuan // Nature Physics – 2024. – V. 20. – P. 1269-1273.
83. Yi L. SrLn₂Al₂O₇ (Ln = La, Nd, Sm) microwave dielectric ceramic new materials / L. Yi, X.Q. Liu, L. Li, X.M. Chen // Applied Ceramic Technology – 2013. – V. 10, № 1. – P. E177-E175.
84. Sharma I.B. Effect of substitution of magnetic rare earths for La on the structure, electric transport and magnetic properties of La₂SrFe₂O₇ / I.B. Sharma, D. Singh, S.K. Magotra // J. Alloys Comp. – 1998. – V. 269, № 1–2. – P. 13-16.
85. Gurusinghe N.N.M. Synthesis and characterisation of the $n = 2$ Ruddlesden–Popper phases Ln₂Sr(Ba)Fe₂O₇ (Ln = La, Nd, Eu) / N.N.M. Gurusinghe, J. Figuera, J. F. Marco, M.F. Thomas, F.J. Berry, C. Greaves // Mat. Res. Bull. – 2013. – V. 48, № 9. – P. 3537-3544.

86. Ueno S. Crystal structure of a layered perovskite, barium europium manganese oxide [BaEu₂Mn₂O₇] / S. Ueno, J. Meng, N. Kamegashira, H. Saito-Nakano, K. Enami // *Mat. Res. Bull.* – 1996. – V. 31, № 5. – P. 497-502.
87. Kamegashira N. Growth and structure analysis of single crystal of tetragonal BaGd₂Mn₂O₇ with a superlattice structure / N. Kamegashira, J. Meng, T. Mori, A. Murase, H. Satoh, T. Shishido, T. Fukuda // *Materials Letters* – 2003. – V. 57. – P. 1941-1944.
88. Meng J. Crystal structure refinement of tetragonal BaTb₂Mn₂O₇ / J. Meng, H. Satoh, N. Kamegashira // *J. Alloys Comp.* – 1996. – V. 244. – P. 75-78.
89. Ueno S. Crystal and X-ray powder diffraction data for orthorhombic BaNd₂Mn₂O₇ phase / S. Ueno, N. Kamegashira // *Powder Diffraction* – 1997. – V. 12, № 2. – P. 103-105.
90. Kim I.S. Structural and dielectric studies on the new series of layered compounds, strontium lanthanum scandium oxides / I.S. Kim, H. Kawaji, M. Itoh, T. Nakamura // *Mat. Res. Bull.* – 1992. – V. 27, №. 10. – P. 1193-1203.
91. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура шаруватих скандатів SrLn₂Sc₂O₇ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.В. Чумак // *Доп. НАН України* – 2009. – № 3. – С. 155-161.
92. Тітов Ю.О. Синтез та визначення кристалічної структури BaLn₂Sc₂O₇ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.П. Ящук, В.В. Чумак // *Доп. НАН України* – 2009. – № 5. – С. 172-178.
93. Caldes M. Novel indates Ln₂BaIn₂O₇, n = 2 members of the Ruddlesden-Popper family (Ln = La, Nd) / M. Caldes, C. Michel, T. Rouillon, M. Hervieu, B. Raveau // *J. Mater. Chem.* – 2002. – V. 12, № 3. – P. 473-476.
94. Li S. Studies on the synthetic, structural, electrical and magnetic properties of the new layered oxides Ln₂MCo₂O₇ (Ln = Sm, Gd, M = Sr, Ba) / S. Li, J. Ren // *J. Sol. St. Chem.* – 1995. – V. 114, № 1. – P. 286-288.

95. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура двошарових індотитанатів $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // Доп. НАН України – 2014. – № 6. – С. 120-125.
96. Тітов Ю.О. Синтез і кристалічна структура шаруватих скандатотитанатів $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // Доп. НАН України – 2015. – № 2. – С. 130-136.
97. Тітов Ю.О. Нові сполуки $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ (B^{III} – Sc, In) з двошаровою перовськітоподібною структурою / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // Доп. НАН України – 2015. – № 4. – С. 117-122.
98. Тітов Ю.О. Природа $\text{SrLn}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$, $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Sn}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$) з шаруватою перовськітоподібною структурою / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, М.В. Тимошенко // Доп. НАН України – 2020. – № 2. – С. 68-75.
99. Li Z. Structural and magnetic properties of Ruddlesden-Popper compounds in a double-perovskite family $\text{Sr}_n(\text{Fe}, \text{Ta})_n\text{O}_{3n}(\text{SrO})$ / Z. Li, G. Li, J. Sun, Y. Wang, L. You, J. Lin // Sol. St. Sci. – 2006. – V. 8, № 9. – P. 1035-1040.
100. Jacob K.T. Thermodynamic properties of calcium titanates: CaTiO_3 , $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, and $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ / K.T. Jacob, K.P. Abraham // J. Chem. Thermodynamics – 2009. – V. 41, № 6. – P. 816-820.
101. Ali A. Structural Evaluation, Optical, and Dielectric Properties of Ba-Doped $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ -Sintered Ceramics / A. Ali, A. Zaman, M.K. Khan, L.B. Farhat, A.H. Jabbar, K.M. Badi, I. Ullah, V. Tirth, S. Khan // J. Superconductivity and Novel Magnetism – 2022. – V. 35, № 7. – P. 1987-1993.
102. Jacob K.T. Phase relations, chemical potentials and thermodynamic properties of interoxide compounds in the system Ba-Pb-O / K.T. Jacob, K.P. Jayadevan // Materials Science and Engineering B – 1998. – V. 52, № 2-3. – P. 134-144.
103. Jarvis A. Introduction of sulfate to stabilize the $n = 3$ Ruddlesden-Popper system $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$, as a potential SOFC cathode / A. Jarvis, F.J. Berry,

- J.F. Marco, P.R. Slater // *Electrochemical Society* – 2019. – V. 91, № 1. – P. 1467-1376.
104. Crawford M.K. Structure and magnetism of single crystal $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$: A ferromagnetic triple-layer ruthenate / M.K. Crawford, R.L. Harlow, W. Marshall, Z. Li, G. Cao, R.L. Lindstrom, Q. Huang, J.W. Lynn // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* – 2002. – V. 65, № 21. – P. 44121-44125.
105. Wrightt A.J. A neutron diffraction study of structural distortions in the Ruddlesden-Popper phase $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ / A.J. Wrightt, C. Greaves // *J. Mater. Chem.* – 1996. – V. 6, № 11. – P. 1823-1825.
106. Richard M. Synthesis, characterization, and acid exchange of the layered perovskites: $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (A - Na, K) / M. Richard, L. Brohan, M. Tournoux // *J. Sol. St. Chem.* – 1994. – V. 112, № 2. – P. 345-354.
107. Sato M. Structure determination and silver ion conductivity of layered perovskite compounds $\text{M}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (M = K and Ag) / M. Sato, K. Toda, J. Watanabe, K. Uematsu // *J. Chem. Soc. Jap.* – 1993. – № 5. – P. 640-646.
108. Gopalacrishnan J. $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (A = potassium or rubidium; Ln = lanthanum or rare earth): a new series of layered perovskites exhibiting ion exchange / J. Gopalacrishnan, V. Bhat // *Inorganic Chemistry* – 1987. – V. 26. – P. 4299-4301.
109. Amow G. The layered perovskite $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ / G. Amow, J.E. Greedan // *Acta Crystallographica C* – 1998. – V. 54. – P. 1053-1055.
110. Schaak R.E. Topochemical synthesis of 3-dimensional perovskites from lamellar precursors / R.E. Schaak, T.E. Mallouk // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 2798-2803.
111. Toda K. Crystal structure determination of ion-exchangeable laered perovskite compounds, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ / K. Toda, J. Watanabe, M. Sate // *Mat. Res. Bull.* – 1996. – V. 31, № 11. – P. 1427-1435.

112. Haeni J.H. Nanoengineering of Ruddlesden-Popper phases using molecular beam epitaxy: A thesis for the degree of doctor of philosophy / J.H. Haeni. - The Pennsylvania State University, 2002. – 199 p.
113. Chiba K. A Ruddlesden-Popper-type layered perovskite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ / K. Chiba, N. Ishizawa, Y. Nagai, S. Oishi // Acta Crystallogr. Sect. C. – 1999. – V. 55. – P. 1041-1044.
114. Hinterding R. Improved thermoelectric properties in ceramic composites based on $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ / R. Hinterding, M. Wolf, M. Jakob, O. Oeckler, A. Feldhoff // Open Ceramics – 2021. – V. 8. – P. 100198.

РОЗДІЛ 2.

СКАНДАТИ ТА ІНДАТИ $A^{II}Ln_nB^{III}_nO_{3n+1}$ З ШАРУВАТОЮ ПЕРОВСЬКІТОПОДІБНОЮ СТРУКТУРОЮ

2.1 Одношарові сполуки типу $A^{II}LnB^{III}O_4$.

Синтез $A^{II}LnScO_4$

В роботах [1-5] із застосуванням традиційної керамічної технології синтезу одержані одношарові скандати $SrLnScO_4$ ($Ln = La - Sm$) та індат $SrLaInO_4$. Автори робіт [1,2] повідомили про існування $BaLaScO_4$, але отримати однофазні зразки цієї сполуки їм не вдалося. Систематичних досліджень протяжності ізоморфних рядів сполук $A^{II}LnB^{III}O_4$ ($B^{III} = Sc, In$) з ШПС в роботах [1-5] не проводилось.

Суттєвими недоліками керамічного методу синтезу скандатів є високі температури (≥ 1620 К) синтезу, тривалий (декілька діб) час термообробки вихідної механічної шихти та наявність домішок Ln_2O_3 у кінцевому продукті. Більш перспективними методами одержання сполук $A^{II}LnB^{III}O_4$ ($B^{III} = Sc, In$) з ШПС є низькотемпературні енергозберігаючі методи синтезу із немеханічним способом одержання вихідної шихти, зокрема такий, як термоліз спільно закристилізованих нітратів (СЗН) вихідних елементів.

Враховуючи вищезазначене в роботах [6-8] синтез нових очікуваних скандатів $A^{II}LaScO_4$ ($A^{II} = Ca, Ba$), $SrLnScO_4$ ($Ln = Eu - Dy$) та індатів $A^{II}LnInO_4$ ($A^{II} = Ca, Ba, Ln = La, Pr, Nd, Sm$) проводився шляхом послідовної термообробки запресованої шихти СЗН. (870 К, 1170 К, 1370 К та 1570 К на протязі 2 годин при кожній температурі, з перетиранням та перепресовкою зразків після кожної стадії термообробки).

Результати рентгенофазового аналізу зразків валового складу $CaLaScO_4$ [6,7] показали, що вони складаються із фази зі структурою перовськіту, періоди кристалічної ґратки якої ($a = 0,5780(2)$ нм, $b = 0,8082(3)$ нм, $c = 0,5678(3)$ нм), близькі до таких для $LaScO_3$ та незначної домішки (вміст < 5 вагових %)

неідентифікованих фаз(и). Синтезовані термообробкою СЗН зразки валового складу BaLaScO_4 крім основної одношарової фази на основі BaLaScO_4 містили значну ($\sim 20 - 30 \%$) кількість двошарової фази на основі $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$, а також домішки неідентифікованих фаз(и). Такий фазовий склад барійвмісних зразків підтвердив існування одношарової сполуки BaLaScO_4 , проте її термостабільність, очевидно, дуже низька.

Рентгенофазовий аналіз термооброблених зразків СЗН Sr, Ln і Sc (Ln = Eu – Dy) засвідчив утворення одношарового SrEuScO_4 , дифрактограма якого аналогічна дифрактограмам решті одношарових скандатів SrLnScO_4 (Ln = La – Sm) із ШПС [6,7].

Решта зразків очікуваних скандатів складу SrLnScO_4 (Ln = Gd – Dy) виявилися неодноразними. Основними складовими зразка валового складу SrGdScO_4 є фаза зі структурою типу перовськіту ($a = 0,4041(8)$ нм) та фаза зі структурою типу CaFe_2O_4 з $a = 0,992(1)$ нм, $b = 0,343(1)$ нм, $c = 1,160(2)$ нм.

Подальше зменшення R_{Ln} призводить до суттєвого збільшення кількісного вмісту фази зі структурою типу CaFe_2O_4 , яка стає вже основною у зразках валового складу SrDyScO_4 (крім неї присутня також домішка неідентифікованої фази (фаз)). Періоди кристалічної ґратки основної фази зразка валового складу SrDyScO_4 складають приблизно півсуми відповідних періодів сполук SrSc_2O_4 та SrDy_2O_4 зі структурами типу CaFe_2O_4 , що на думку авторів робіт [6,7] свідчить, що вона являє собою твердий розчин цих сполук приблизного складу $\text{SrSc}_{2-x}\text{Dy}_x\text{O}_4$ з $x \approx 1$.

Синтез $A^{\text{II}}\text{LnInO}_4$

Рентгенофазовий аналіз термооброблених зразків СЗН Sr, Ln (Ln = La, Pr, Nd, Sm) та In показав, що аналогічною дифрактограмі відомого індату SrLaInO_4 із ШПС є лише дифрактограма зразка складу SrPrInO_4 [7,8].

Решта зразків очікуваних індатів SrLnInO_4 виявилися неодноразними. Основною фазовою складовою зразків валового складу SrLnInO_4 (Ln = Nd, Sm) є фаза зі структурою типу CaFe_2O_4 , крім якої присутня також домішка

неідентифікованої фази (фаз). Періоди кристалічної ґратки основної фази зразків валового складу SrNdInO_4 ($a = 0,9902(8)$ нм, $b = 0,3435(6)$ нм, $c = 1,184(1)$ нм) та SrSmInO_4 ($a = 0,992(1)$ нм, $b = 0,3433(9)$ нм, $c = 1,173(1)$ нм) складають приблизно півсуми відповідних періодів сполук SrIn_2O_4 та SrLn_2O_4 зі структурами типу CaFe_2O_4 , що дало підставу авторам [7,8] для висновку, що ці фази є твердим розчином зазначених сполук загального складу $\text{SrIn}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ з x близьким до 1.

Рентгенофазовий аналіз термооброблених зразків СЗН Ca, Ba, Ln і In вказав на наявність лише одного одношарового індату складу BaLaInO_4 [7,8]. На відміну від неоднофазних Sr-вмісних зразків валового складу SrLnInO_4 (Ln = Nd, Sm), домінуючою складовою (вміст > 90%) у неоднофазних зразках валового складу CaLaInO_4 та BaLnInO_4 (Ln = Pr, Nd) є фаза зі структурою типу ромбічного перовськіту. Періоди кристалічної ґратки основної фази зразків валового складу CaLaInO_4 ($a = 1,1456(7)$ нм, $b = 0,8223(6)$ нм, $c = 1,1842(7)$ нм), BaNdInO_4 ($a = 0,5875(5)$ нм, $b = 0,6032(3)$ нм, $c = 0,8239(5)$ нм) близькі до таких для відповідних LnInO_3 , а її склад можна приблизно виразити формулою $(A^{\text{II}}_{\sim 2/3}\text{Ln}_{\sim 1/3})(\text{In}_{\sim 2/3}\text{Ln}_{\sim 1/3})\text{O}_{\sim 2,66}$ ($\text{ABO}_{3-\delta}$ з $A = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Ln}, B = \text{In}, \text{Ln}$).

Умови існування $A^{\text{II}}\text{Ln}B^{\text{III}}\text{O}_4$

Аналіз особливостей будови структури CaFe_2O_4 (AB_2O_4) (наявність подвійних рутилоподібних ланцюжків октаєдрів BO_6 , які утворюють тривимірний каркас, в каналах якого розміщені великі йони типу A [9]), а також факт існування сполук SrLn_2O_4 (Ln = Pr – Lu) та SrSc_2O_4 і SrIn_2O_4 [10] зі структурами типу CaFe_2O_4 , дали підстави авторам робіт [6-8] для твердження, що однією із основних причин руйнування ШПС в рядах $\text{SrLn}B^{\text{III}}\text{O}_4$ ($AA^*B^{\text{III}}\text{O}_4$) починаючи з Ln = Gd ($B^{\text{III}} = \text{Sc}$) та Ln = Nd ($B^{\text{III}} = \text{In}$) є, очевидно, наближення розміру йону Ln^{3+} до розмірів йонів Sc^{3+} ($\Delta R = 18\%$ при Ln = Gd), та In^{3+} (при Ln = Nd $\Delta R = 16\%$), внаслідок чого стає можливим їх ізоморфна сумісність в оксигенооктаєдричних B -позиціях структури типу CaFe_2O_4 . Це заважає утворенню ШПС і приводить до утворення твердих розчинів складу

$\text{SrB}^{\text{III}}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ ($\text{AB}^{\text{III}}_{2-x}\text{A}^*_x\text{O}_4$) зі структурою типу CaFe_2O_4 . Великі за розміром йони РЗЕ з $R_{\text{Ln}^{3+}} > R_{\text{Gd}^{3+}}$ не можуть одночасно знаходитись разом зі значно меншими йонами Sc^{3+} у B – позиціях структури типу CaFe_2O_4 ($\Delta R > 18\%$), тому при $\text{Ln} = \text{La} - \text{Eu}$ замість фаз $\text{SrSc}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ ($\text{AB}_{2-x}\text{A}^*_x\text{O}_4$) утворюються індивідуальні сполуки SrLnScO_4 (AA^*BO_4) із ШПС, в якій великі катіони РЗЕ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Eu}$) розміщуються разом з великими катіонами Sr виключно у позиціях типу A .

Відповідно, більші за Nd^{3+} йони РЗЕ не можуть знаходитись разом із йонами In^{3+} у B – позиціях структури типу CaFe_2O_4 ($\Delta R = 16\%$), тому при $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ замість фаз $\text{SrIn}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ ($\text{AB}_{2-x}\text{A}^*_x\text{O}_4$) утворюються індивідуальні сполуки SrLnInO_4 (AA^*BO_4) із ШПС, в якій катіони La^{3+} та Pr^{3+} розміщуються разом із великими катіонами Sr^{2+} виключно у позиціях типу A .

Вищенаведені результати свідчать про те, що, крім співвідношення розмірів атомів РЗЕ та In , суттєвий вплив на можливість утворення шаруватих індатів $\text{A}^{\text{II}}\text{LnInO}_4$ мають також розміри атомів в A – позиції ШПС. Причиною відсутності Ca -, Ba -вмісних фаз складу $\text{A}^{\text{II}}\text{In}_{2-x}\text{Ln}_x\text{O}_4$ (з $x \approx 1$) зі структурою типу CaFe_2O_4 є, очевидно, відсутність сполук CaLn_2O_4 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$) та належність BaIn_2O_4 до іншого (відмінного від CaFe_2O_4) типу структури [10].

Отримані авторами досліджень [6-8] результати, щодо можливості синтезу сполук типу $\text{A}^{\text{II}}\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_4$ з ШПС дали змогу вперше визначити необхідні геометричні критерії утворення і існування одношарових скандатів та індатів $\text{A}^{\text{II}}\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_4$ ($\text{AA}^*\text{B}^{\text{III}}\text{O}_4$) із ШПС у вигляді наступних співвідношень: $1,531 \leq \bar{R}_A/R_B \leq 1,585$ і $0,0094 \text{ нм} \leq (R_A - R_{A^*}) \leq 0,019 \text{ нм}$ для $B^{\text{III}} = \text{Sc}$ та $1,473 \leq \bar{R}_A/R_B \leq 1,577$ і $0,0094 \text{ нм} \leq (R_A - R_{A^*}) \leq 0,0254 \text{ нм}$ для $B^{\text{III}} = \text{In}$, де \bar{R}_A – середній кристалічний йонний радіус атомів типів A та A^* із координаційним числом 9, R_A та R_{A^*} - кристалічні йонні радіуси атомів типів A та A^* із координаційним числом 9, R_B – кристалічний йонний радіус атомів Sc або In з координаційним числом 6 (в роботах [6-8] використана система кристалічних йонних радіусів [11]).

2.2 Двошарові сполуки типу $A^{II}Ln_2B^{III}_2O_7$.

Синтез $SrLn_2Sc_2O_7$

Першою двошаровою скандійвмісною сполукою типу $A^{II}Ln_2Sc_2O_7$ є $SrLa_2Sc_2O_7$, який був синтезований в [2,3] за керамічною технологією. Одержання решти скандатів $A^{II}Ln_2Sc_2O_7$ проведено в роботах [12,13] шляхом послідовної термообробки запресованої шихти СЗН.

Результати рентгенофазового аналізу термооброблених Sr-вмісних зразків показали утворення, крім $SrLa_2Sc_2O_7$, також ще 6 нових індивідуальних скандатів $SrLn_2Sc_2O_7$ з $Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$ [12]. Дифрактограми цих нових $SrLn_2Sc_2O_7$ подібні до дифрактограми двошарового $SrLa_2Sc_2O_7$, а їх індексування показало належність кристалічної структури $SrLn_2Sc_2O_7$ з $Ln = Pr - Tb$ до ромбічної сингонії. Аналіз систематики погасань відбиттів, а також величин інтенсивностей сигналу $I_{2\omega}$ дозволили віднести кристалічну структуру $SrLn_2Sc_2O_7$ до центросиметричної просторової групи $Fmmm$.

Рентгенофазовий аналіз термооброблених Ca – вмісних зразків СЗН показав, що зразки валового складу $CaLn_2Sc_2O_7$ ($Ln = La, Pr, Nd$) неодноразні, причому домінуючою (вміст > 90%) є фаза на основі $LnScO_3$ зі структурою ромбічного перовськіту [7].

Синтез $BaLn_2Sc_2O_7$

Результати роботи [2] вказували на можливість існування також двошарового скандату $BaLa_2Sc_2O_7$, проте її авторам не вдалося отримати однофазних зразків цієї сполуки.

Одержання нових скандатів $BaLn_2Sc_2O_7$ проводилося в роботі [13] шляхом послідовної термообробки запресованої шихти СЗН.

Результати рентгенофазового аналізу прожарених зразків показали утворення 6 нових індивідуальних двошарових скандатів $BaLn_2Sc_2O_7$ з $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$. Зразки очікуваних скандатів $BaLn_2Sc_2O_7$ з $Ln = Tb$ та Dy виявилися неодноразними, причому основною фазою в них є фаза зі

структурою ромбічного перовськіту, періоди кристалічної ґратки якої ($a = 0,5749(8)$ нм, $b = 0,7912(7)$ нм, $c = 0,5472(6)$ нм для $\text{Ln} = \text{Tb}$ та $a = 0,5733(4)$ нм, $b = 0,7906(5)$ нм, $c = 0,5444(3)$ для $\text{Ln} = \text{Dy}$) дуже близькі до таких, які визначені в [14] для TbScO_3 та DyScO_3 . Решта відбиттів на дифрактограмах очікуваних скандатів $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$) відповідали продуктам гідратації та карбонізації оксиду барію на повітрі ($\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, BaCO_3).

Синтез $A^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{In}_2\text{O}_7$

Авторами робіт [15,16] синтезовано двошарові $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$). Систематичні дослідження можливості синтезу двошарових індатів $A^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{In}_2\text{O}_7$ проведені в роботі [17], одержання нових індатів $A^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{In}_2\text{O}_7$ в якій проводилося шляхом термообробки запресованої шихти СЗН при 1570 К до досягнення незмінного фазового складу.

Враховуючи, що входження в ШПС оксидних сполук характерно лише для найбільших за розмірами атомів РЗЕ, в роботі [17] визначальними об'єктами при оцінці можливості існування сполук із ШПС в рядах очікуваних шаруватих індатів $A^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{In}_2\text{O}_7$ являлися лантанвмісні зразки $A^{\text{II}}\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$.

Однофазні Са-вмісні зразки термооброблених СЗН валового складу $\text{CaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ мали структуру ромбічного перовськіту, періоди кристалічної ґратки якої ($a = 1,1429(7)$ нм, $b = 0,8214(8)$ нм, $c = 1,1823(9)$ нм) [17] близькі до таких, які наведені в [10] для LaInO_3 . Це дає підставу розглядати їх як дефектний перовськіт загального складу $\text{ABO}_{3-\delta}$, частина В-позицій якого заповнена атомами лантану ($2,5(\text{Ca}_{0,4}\text{La}_{0,6})(\text{In}_{0,8}\text{La}_{0,2})\text{O}_{2,8}$). Неоднофазні зразки валового складу $\text{SrLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$, крім основної фази типу $\text{ABO}_{3-\delta}$ зі структурою ромбічного перовськіту (періоди її кристалічної ґратки ($a = 1,146(1)$ нм, $b = 0,816(1)$ нм, $c = 1,177(2)$ нм) [17] близькі до таких для LaInO_3 [10]) містять невелику домішку неідентифікованої нами фази (фаз).

Рентгенофазовий аналіз термооброблених зразків СЗН барію, РЗЕ та індію показав утворення лише 3 індивідуальних двошарових індатів $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ з $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ [17]. Зразки валового складу $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ з $\text{Ln} = \text{Sm}$ та Eu

багатофазні, причому домінуючою фазою в них є фаза зі структурою ромбічного перовськіту LnInO_3 .

2.3 Пошук нових тришарових сполук типів $A^{II}\text{Ln}_3\text{B}^{III}_3\text{O}_{10}$ та $A_4(\text{B}^{III},\text{B}^{IV})_3\text{O}_{10}$ і сполук $A^{II}_2\text{Ln}_3\text{B}^{III}_3\text{O}_{11}$ з гетероблоковою ШПС.

Безсумнівний інтерес становило встановлення можливості одержання багатошарових ($n > 2$) сполук РП $A_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, що для сполук типу $A^{II}\text{Ln}_3\text{B}^{III}_3\text{O}_{10}$ було досліджено авторами робіт [6,7,17].

Результати рентгенографічного дослідження термооброблених зразків валового складу $\text{SrLa}_3\text{Sc}_3\text{O}_{10}$, показали, що замість очікуваного тришарового скандату РП $\text{SrLa}_3\text{Sc}_3\text{O}_{10}$ утворюється багатофазна суміш, яка складається із фаз на основі двошарового $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ та одношарового SrLaScO_4 та незначної кількості фази зі структурою типу перовськіту [7].

На думку авторів [6,7] найвірогіднішою причиною відсутності тришарового скандату $\text{SrLa}_3\text{Sc}_3\text{O}_{10}$ є кристалохімічні особливості його будови. Для коректного аналізу змін, які відбуваються у ШПС скандатів РП типу $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ при збільшенні числа шарів октаєдрів ScO_6 у перовськітоподібному блоці, ними були використані дані про будову ШПС сполук $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$, що належать до однієї просторової групи ($Fmmm$), а саме: SrEuScO_4 [6] та $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [12].

Проведене авторами [6,7] співставлення особливостей будови ШПС SrEuScO_4 та $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ показало, що збільшення числа шарів октаєдрів ScO_6 в перовськітоподібних блоках ШПС скандатів $\text{SrEu}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ з одного до двох призводить до дуже суттєвого (більше, ніж в 6 разів) зростання ступеня деформації полієдрів AO_9 (для одношарового SrEuScO_4 $\Delta(\text{Sr,Eu})\text{O}_9 = 20 \cdot 10^{-4}$, для двошарового $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ $\Delta(\text{EuO}_9) = 132 \cdot 10^{-4}$). Згідно [6,7] слід очікувати, що в тришарових ($n = 3$) скандатах $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ ступінь деформації полієдрів AO_9 буде ще більшою, що приведе до руйнування ШПС і є причиною негативних результатів спроб синтезу тришарових ($n = 3$) скандатів $\text{SrLn}_3\text{Sc}_3\text{O}_{10}$.

Рентгенофазовий аналіз термооброблених зразків СЗН із співвідношенням $Ba : La : In = 1 : 3 : 3$ показав, що вони складаються з двошарового $BaLa_2In_2O_7$ та ромбічного перовськіту $LaInO_3$ [7,17].

Як показано в [17], характер зміни величини ступенів деформації міжблокових поліедрів MeO_9 в одно- і двошарових індатах $BaLn_nIn_nO_{3n+1}$ аналогічний такому для скандатів $SrLn_nSc_nO_{3n+1}$ (ΔLaO_9 в двошаровому $BaLa_2In_2O_7$ ($234 \cdot 10^{-4}$) більше ніж в 2 рази перевищує $\Delta(Ba,La)O_9$ для одношарового $BaLaInO_4$ ($106 \cdot 10^{-4}$)). Відповідно в тришарових ($n = 3$) індатах $BaLn_3In_3O_{10}$ ступінь деформації поліедрів MeO_9 буде ще більшою, ніж в двошарових $BaLa_2In_2O_7$, що унеможливить утворення тришарових $BaLn_3In_3O_{10}$ внаслідок руйнування їх ШПС [7,17].

Одержання нових сполук типу $Sr_2LnB^{III}B^{IV}O_7$ з двошаровою ШПС, в B -позиції якої знаходяться різновалентні атоми ($B^{III} = Sc, In, B^{IV} = Ti, Sn$) [18-22], мотивувало проведення спроб одержання подібних сполук типу $A_4(B^{III},B^{IV})_3O_{10}$ з тришаровою ШПС, відомості про існування яких були відсутні. Як вихідні компоненти в роботах [18-22] використовували одношарові (складу $A^{II}_2B^{IV}O_4$ та $A^{II}LaB^{III}O_4$) і двошарові (складу $A^{II}La_2B^{III}_2O_7$) сполуки та перовськіти складів $A^{II}B^{IV}O_3$ і $LaB^{III}O_3$ в різних співвідношеннях. Рентгенографічне дослідження не виявило утворення очікуваних тришарових сполук $A_4(B^{III},B^{IV})_3O_{10}$ ($A = Sr, Ba, La, B = Sc, In, Ti, Sn$). Кінцеві зразки, як правило, багатофазні, причому основними є фази зі структурами ПС та з двошаровою ШПС (таблиця 2.1) [18-22].

Для багатьох типів оксидних сполук із ШПС є характерним утворення гетероблокової ШПС, в якій впорядковано чергуються різнотовщинні, або різні за складом перовськітоподібні блоки. Зокрема, гетероблокові сполуки утворюються в сімействах шаруватих перовськітоподібних сполук типів $A_nB_nO_{3n+2}$ [23], $A_nB_{n-1}O_{3n}$ [4], $A_{n-1}Bi_2B_nO_{3n+3}$ [24].

Проведені в роботі [7] спроби одержання скандату $Sr_2La_3Sc_3O_{11}$, в гетероблоковій ШПС якого послідовно чергувались би двошарові перовськітоподібні блоки сполуки $SrLa_2Sc_2O_7$ та одношарові

перовськітоподібні блоки скандату SrLaScO_4 виявилися невдалими. В результаті термообробки СЗН утворюється багатофазна суміш, яка складається із фаз на основі двошарового $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ та одношарового SrLaScO_4 та незначної кількості фази зі структурою типу перовськіту.

Таблиця 2.1.

Вихідні компоненти, фазовий склад та параметри ґраток продуктів термообробки сумішей $A^{\text{II}}\text{La}_2B^{\text{III}}_2\text{O}_7 + A^{\text{II}}B^{\text{IV}}\text{O}_3$, $A^{\text{II}}\text{La}B^{\text{III}}\text{O}_4 + A^{\text{II}}B^{\text{IV}}\text{O}_3$, $A^{\text{II}}_2B^{\text{IV}}\text{O}_4 + \text{La}B^{\text{III}}\text{O}_3$ ($A^{\text{II}} = \text{Sr, Ba}$, $B^{\text{III}} = \text{Sc, In}$, $B^{\text{IV}} = \text{Ti, Sn}$).

Очікуваний склад	Вихідні компоненти	Умови термообробки	Фазовий склад та періоди ґраток (нм)
$\text{Ba}_2\text{La}_2\text{In}_2\text{TiO}_{10}$	$\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7 + \text{BaTiO}_3$	1570К, 3 + 3 год.	Фаза зі структурою типу LaInO_3 ($a = 1,1482(8)$, $b = 0,827(1)$, $c = 1,186(1)$) + фаза з структурою кубічного ПС (на основі BaTiO_3) ($a = 0,4070(1)$)
$\text{Ba}_3\text{LaInTi}_2\text{O}_{10}$	$\text{BaLaInO}_4 + 2\text{BaTiO}_3$	1570К, 3 + 3 год.	Фаза зі структурою ПС (очевидно на основі твердого розчину BaTiO_3 та LaInO_3 (псевдокубічна ґратка з $a = 0,4055(3)$) + фаза на основі Ba_2TiO_4 ($a = 0,6095(3)$, $b = 2,304(1)$, $c = 1,0572(7)$)
$\text{Ba}_3\text{LaScTi}_2\text{O}_{10}$	$\text{BaLaScO}_4 + 2\text{BaTiO}_3$	1570К, 3 + 3 год.	Фаза зі структурою типу ПС (на основі BaLaScTiO_6) ($a = 0,4022(2)$) + фаза зі структурою типу Ba_2TiO_4 ($a = 0,6088(4)$, $b = 2,2958(6)$, $c = 1,0563(6)$)
$\text{Sr}_2\text{La}_2\text{In}_2\text{TiO}_{10}$	$\text{Sr}_2\text{TiO}_4 + 2\text{LaInO}_3$	1570К, 3 + 3 год.	Фаза зі структурою LaInO_3 ($a = 1,083(5)$, $b = 0,838(1)$, $c = 1,180(1)$) + фаза з двошаровою ШПС (очевидно на основі $\text{Sr}_2\text{LaInTiO}_7$) ($a = 0,5735(4)$, $c = 2,053(2)$)
$\text{Sr}_3\text{LaInTi}_2\text{O}_{10}$	$\text{SrLaInO}_4 + 2\text{SrTiO}_3$	1570К, 3 + 3 год. + 1670К, 2 год.	Фаза с двошаровою ШПС (на основі $\text{Sr}_2\text{LaInTiO}_7$) ($a = 0,5675(3)$, $c = 2,050(1)$) + фаза зі структурою кубічного перовськіту (на основі SrTiO_3) ($a = 0,3962(4)$) + домішки фаз
$\text{Sr}_2\text{La}_2\text{In}_2\text{SnO}_{10}$	$\text{Sr}_2\text{SnO}_4 + 2\text{LaInO}_3$	1570К, 3 + 3 год.	Фаза зі структурою типу LaInO_3 ($a = 1,139(3)$, $b = 0,8281(8)$, $c = 1,1864(8)$)
$\text{Sr}_2\text{La}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{10}$	$\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7 + \text{SrTiO}_3$	1570К, 3 + 3 год.	Фаза з двошаровою ШПС (на основі $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$) ($a = 0,5728(2)$, $c = 2,048(1)$) + фаза зі структурою кубічного перовськіту (на основі SrTiO_3) ($a = 0,39082(6)$)
$\text{Sr}_3\text{LaScTi}_2\text{O}_{10}$	$\text{SrLaScO}_4 + 2\text{SrTiO}_3$	1570К, 3 + 3 год. + 1670 К, 2 год.	Фаза с двошаровою ШПС (на основі $\text{Sr}_2\text{LaScTiO}_7$) ($a = 0,5615(3)$, $c = 2,050(1)$) + фаза зі структурою кубічного перовськіту (на основі SrTiO_3) ($a = 0,3910(1)$) + домішки фаз

2.4 Література до Розділу 2.

1. Patel. R. LnSrScO₄ (Ln = La, Ce, Pr, Nd and Sm) systems and structure correlations for A₂BO₄ (K₂NiF₄) structure types / R. Patel, C. Simon, M.T. Weller // J. Sol. St. Chem. – 2007 – V. 180. – P. 349-359.
2. Kim I.S. Structural and dielectric studies on the new series of layered compounds, strontium lanthanum scandium oxides / I.S. Kim, H. Kawaji, M. Itoh, T. Nakamura // Mat. Res. Bull. – 1992. – V. 27, №. 10. – P. 1193-1203.
3. Kim I.S. Humidity sensing effects of the layered oxides SrO(LaScO₃)_n (n = 1,2, ∞) / I.S. Kim, T. Nakamura, M. Itoh // J. Ceram. Soc. Jap. International ed. – 1993. – V. 101, № 7. – P. 779-782.
4. Lichtenberg F. Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type A_nB_nO_{3n+2}, A^IA_{k-1}B_kO_{3k+1} and A_mB_{m-1}O_{3m} / F. Lichtenberg, A. Herrner, K. Wiedenmann // Prog. Sol. St. Chem. – 2008. – V. 36, № 4. – P. 253-387.
5. Kato S. Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite La_{1-x}Sr_{1+x}InO_{4-d} / S. Kato, M. Ogasawara, M. Sugai, S. Nakata // Sol. St. Ionics. – 2002. – V. 149. - P. 53-57.
6. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура SrEuScO₄ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.П. Ящук // Доп. НАН України – 2009. – № 4. – С. 158-163.
7. Краєвська Я.А. Синтез, будова і властивості шаруватих оксидних сполук і фаз типу A_{n+1}B_nO_{3n+1} та A_nB_nO_{3n+1}. Дис. канд. хім. наук: 02.00.01. – Київ, 2010, 237 с.
8. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура BaLnInO₄ та SrLnInO₄ (Ln - La, Pr) / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська // Доп. НАН України – 2009. – № 10. – С. 160-166.
9. Уэллс А. Структурная неорганическая химия Т. 2 / А. Уэллс. – М.: Мир, 1987. – С. 321-323.
10. Powder diffraction file 2003: PDF – 2, Database Sets 1-89.

11. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallogr.* – 1976. – V. A.32, № 5. – P. 751-767.
12. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура шаруватих скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.В. Чумак // *Доп. НАН України* – 2009. – № 3. – С. 155-161.
13. Тітов Ю.О. Синтез та визначення кристалічної структури $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.П. Ящук, В.В. Чумак // *Доп. НАН України* – 2009. – № 5. – С. 172-178.
14. Liferovich R.P. A structural study of ternary lanthanide orthoscandate perovskites / R.P. Liferovich, R.H. Mitchell // *J. Sol. St. Chem.* – 2004. – V. 177. – P. 2188-2197.
15. Caldes M. Novel indates $\text{Ln}_2\text{BaIn}_2\text{O}_7$, $n = 2$ members of the Ruddlesden-Popper family ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) / M. Caldes, C. Michel, T. Rouillon, M. Hervieu, B. Raveau // *J. Mater. Chem.* – 2002. – V. 12, № 3. – P. 473-476.
16. Pelle F. Structural and spectroscopic study of a new indium based oxide / F. Pelle, N. Gardant, E. Antic-Fidancev, T. Rouillon, M. Caldes, C. Michel, M. Hervieu // *Annales de Chimie: Sciences des Materiaux.* – 1998. – V. 23, № 1-2. – P. 327-330.
17. Тітов Ю.О. Синтез і кристалічна структура $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.П. Ящук // *Доп. НАН України* – 2010. – № 1. – С. 148-154.
18. Полубінський В.В. Синтез, будова і властивості шаруватих оксидних сполук і фаз типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ та $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$. Дис. канд. хім. наук: 02.00.01. – Київ, 2015, 224 с.
19. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура двошарових індотитанатів $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // *Доп. НАН України* – 2014. – № 6. – С. 120-125.

20. Тітов Ю.О. Синтез і кристалічна структура шаруватих скандатотитанатів $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // Доп. НАН України – 2015. – № 2. – С. 130-136.
21. Тітов Ю.О. Нові сполуки $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ (B^{III} – Sc, In) з двошаровою перовськітоподібною структурою / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // Доп. НАН України – 2015. – № 4. – С. 117-122.
22. Тітов Ю.О. Природа $\text{SrLn}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$, $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Sn}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$) з шаруватою перовськітоподібною структурою / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В.Чумак, М.В.Тимошенко // Доповіді НАН України – 2020. – № 2. – С. 68-75.
23. Lichtenberg F. Synthesis of perovskite-related layered $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2} = \text{ABO}_x$ type niobates and titanates and study of their structural, electric and magnetic properties / F. Lichtenberg, A. Herrnberger, K. Wiedenmann, J. Mannhart // Prog. Solid State Chem. – 2001. – V. 29, № 1-2. – P. 1-70.
24. Schaak R.E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions / R.E. Schaak, T.E. Mallouk // Chem. Mater. – 2002. – V. 14, № 4. – P. 1455-1471.

РОЗДІЛ 3.

ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМІВ СИНТЕЗУ ОДНО- І ДВОШАРОВИХ СКАНДАТІВ ТА ІНДАТІВ $A^{II}Ln_nB^{III}_nO_{3n+1}$

Початковим етапом розробки технологій одержання оксидних функціональних матеріалів є експериментальне дослідження особливостей 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.

Першим способом синтезу, який був використаний для одержання шаруватих скандатів та індатів РП $SrLaScO_4$, $SrLa_2Sc_2O_7$ і $BaLn_2In_2O_7$ ($Ln = La, Nd$) є традиційна керамічна технологія синтезу [1-5]. Її основними недоліками є висока енергоємність процесів твердофазної синтезу внаслідок необхідності застосування високих ($T \geq 1620$ К) температур (особливо у випадку тугоплавких скандійвмісних зразків) і тривалого часу (до декількох діб) термообробки механічної шихти вихідних компонентів та наявність домішок непрореагованих вихідних оксидів і проміжних продуктів синтезу у кінцевому матеріалі. Набагато менш енергоємними є такі методи синтезу оксидних функціональних матеріалів у яких використовується немеханічний спосіб одержання вихідної шихти, зокрема метод сумісного осадження компонентів або спільна кристалізація термонестійких солей вихідних елементів.

Враховуючи вищенаведене, в ряді більш пізніх робіт були досліджені послідовності фазових перетворень при термообробці вихідної шихти та встановлені основні закономірності утворення шаруватих скандатів та індатів РП $A^{II}Ln_nB^{III}_nO_{3n+1}$ ($A^{II} = Sr, Ba, B^{III} = Sc, In, n = 1$ та 2) з ШПС та твердих розчинів на їх основі із систем сумісноосаджених гідроксиоксалатів (СОГО) і спільно закристалізованих нітратів (СЗН).

3.1 Особливості механізмів утворення одно-і двошарових скандатів $A^{II}Ln_nSc_nO_{3n+1}$.

3.1.1 Особливості утворення одношарових скандатів $A^{II}LnScO_4$ із систем сумісноосаджених гідроксиоксалатів та спільно закристалізованих нітратів.

Одержання вихідних шихт СОГО та СЗН проводилося в роботах [6-9] шляхом відповідно сумісного осадження гідроксиоксалатів стронцію, РЗЕ і скандію у метанольно-водному розчині аміаку та упарювання (при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів нітратів стронцію, барію, РЗЕ та скандію і наступної термообробки одержаного продукту на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів нітрогену.

Дослідження послідовності фазових перетворень при синтезі сполук РП $A^{II}Ln_nV_n^{III}O_{3n+1}$ здійснювалось в [6-9] шляхом поступової (крок 100 К, $\tau = 2$ год.) термообробки запресованих порошків шихт СОГО та СЗН, які після кожної стадії термообробки піддавалися перешихтовці.

Одношаровими об'єктами дослідження були вибрані представники початку ($SrLaScO_4$ [6,7]), середини ($SrNdScO_4$ [7,8]) та кінця ($SrEuScO_4$ [7-9]) ряду скандатів РП $SrLnScO_4$ ($Ln = La - Eu$) з ШПС, а також сполука $BaLaScO_4$, яку досі не вдавалось отримати за керамічною технологією у бездомішковому стані [2].

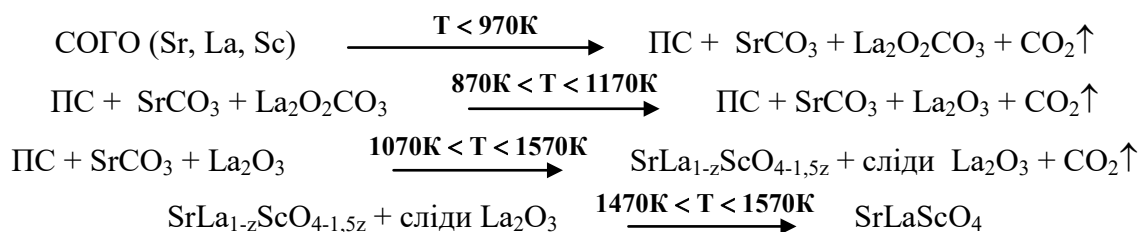
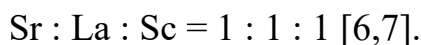
При дослідженні фазових перетворень індексування дифрактограм індивідуальних сполук $SrLnScO_4$, а також відбиттів фаз на їх основі на дифрактограмах багатофазних зразків проводилося в роботах [6-8] у тетрагональній установці враховуючи дуже слабку ($a_p/b_p < 1,01$) орторомбічну деформацію ШПС $SrLnScO_4$ [1,2,5,9].

Результати рентгенографічного дослідження послідовно термооброблених в інтервалі температур 870 – 1670 К зразків СОГО із співвідношенням $Sr : La : Sc = 1 : 1 : 1$ [6,7] показали, що механізм утворення найпростішої одношарової ШПС $SrLaScO_4$ із шихти СОГО має досить складний

характер (схема 3.1). Первинним кристалічним продуктом взаємодії компонентів Sr-, La-, Sc-вмісної шихти СОГО між собою є проміжна фаза із структурою кубічного перовськіту, кількісний вміст якої зі збільшенням температури термообробки поступово зростає до домінуючого в зразках прожарених при 1070 К. Враховуючи співвідношення елементів у вихідній шихті, якісний і кількісний склад одержаних при 1070 К зразків, склад цієї проміжної фази можна виразити як $(La_xSr_y)ScO_{3-\delta}$. Відсутність на її дифрактограмах надструктурних відбиттів вказало на статистичний розподіл атомів і вакансій у її дефектній перовськітній структурі, а також на відсутність закономірних деформацій скандій – оксигенового каркасу. Наявність досить значної кількості дефектів за Шотткі обумовлює напруженість і термічну нестійкість дефектної перовськітної структури фази $(La_xSr_y)ScO_{3-\delta}$ [6,7]. Це сприяє тому, що при $T > 1070$ К відбувається її трансформація в одношарову ШПС шляхом входження “надлишкових” (по відношенню до формули перовськіту ABO_3) оксидів SrO та La_2O_3 між октаедрами ScO_6 з утворенням міжблокових шарів з поліедрів $(La,Sr)O_9$ та розбивкою тривимірної структури ПС на двовимірні одношарові перовськітоподібні блоки. Результатом такої перебудови є утворення фази $SrLa_{1-z}ScO_{4-1,5z}$ з одношаровою ШПС, яка також містить вакансії (схема 3.1). Оціночна величина z у фазі $SrLa_{1-z}ScO_{4-1,5z}$ згідно даних кількісного рентгенофазового аналізу не перевищує 0,1.

Схема 3.1

Послідовність утворення $SrLaScO_4$ з СОГО із співвідношенням



Слід зазначити, що існування дефектних шаруватих фаз типу $SrLa_{1-z}ScO_{4-1,5z}$ до робіт [6,7] не було відомо, хоча принципова можливість

утворення й існування дефектів у одношаровій ШПС фаз РП типу $A^{II}LnBO_4$ була встановлена раніше, зокрема для In- та Fe-вмісних фаз типу $Sr_{1+z}La_{1-z}InO_{4-\delta}$ ($0 \leq z \leq 0,2$) [10], $Sr_{1+z}La_{1-z}FeO_4$ ($0 \leq z \leq 0,3$) [11].

Підвищення температури термообробки двофазних ($SrLa_{1-z}ScO_{4-1,5z}$ + сліди La_2O_3) зразків до 1470 К приводить до поступового зменшення вмісту домішки La_2O_3 , а формування бездефектного одношарового $SrLaScO_4$ повністю завершується в інтервалі температур $1470 \text{ К} < T < 1570 \text{ К}$ (схема 3.1) [6,7]. З кристалохімічної точки зору природа цієї стадії полягає у заповненні атомами лантану та кисню відповідно катіонних та аніонних вакансій у дефектній одношаровій ШПС шляхом твердофазної взаємодії $SrLa_{1-z}ScO_{4-1,5z}$ з слідовими кількостями непрореагованого La_2O_3 .

Послідовності фазових перетворень при синтезі $SrLnScO_4$ ($Ln = La, Nd, Eu$) із шихти СЗН визначено в [6-8] з врахуванням співвідношення елементів у вихідній шихті та закономірностей заповнення кристалографічних позицій в структурах перовськіту та ШПС і наведено на схемах 3.2 – 3.4.

Схема 3.2

Послідовність утворення $SrLaScO_4$ із СЗН із співвідношенням

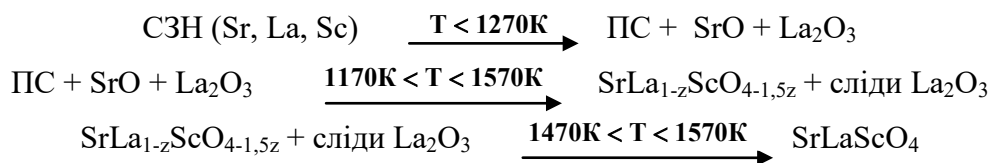
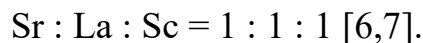


Схема 3.3

Послідовність утворення $SrNdScO_4$ із СЗН із співвідношенням

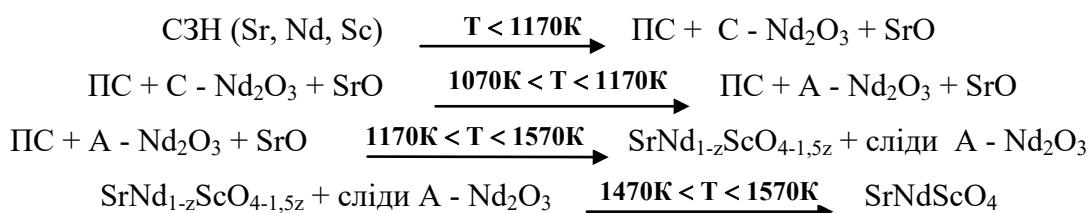
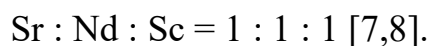
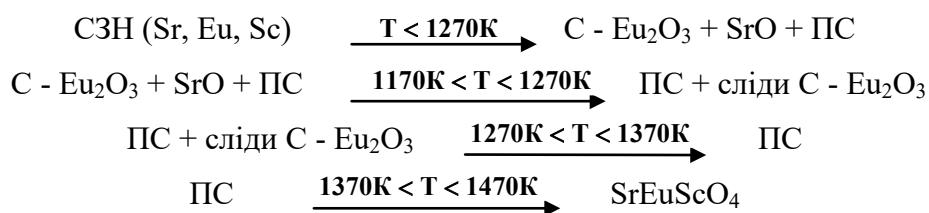
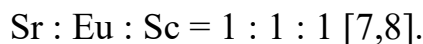


Схема 3.4

Послідовність утворення SrEuScO_4 із СЗН із співвідношенням

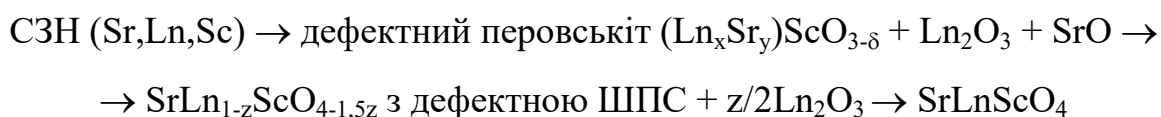


На схемі 3.5 наведено визначену в [7] узагальнену послідовність фазових перетворень при синтезі одношарових SrLnScO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$) із шихти СЗН.

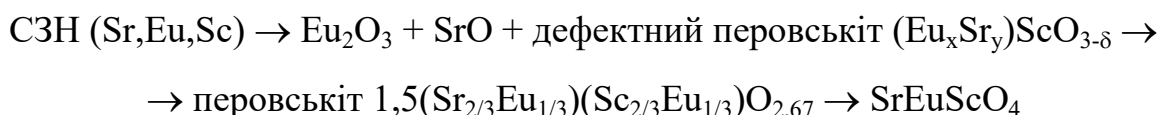
Схема 3.5

Загальні послідовності фазових перетворень при синтезі одношарових SrLnScO_4 із шихти СЗН зі співвідношенням $\text{Sr} : \text{Ln} : \text{Sc} = 1 : 1 : 1$

а) $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$



б) $\text{Ln} = \text{Eu}$



Як видно з даних [6-8] (схеми 3.2 - 3.5), утворення одношарових SrLnScO_4 із шихти СЗН зі співвідношеннями $\text{Sr} : \text{Ln} : \text{Sc} = 1 : 1 : 1$ має досить складний характер і відбувається в усіх досліджених системах за багатостадійними механізмами. При цьому якісний фазовий склад утворюваних на першій стадії первинних кристалічних продуктів термообробки шихти СЗН не залежить від типу атому РЗЕ і складається із фази зі структурою кубічного перовськийкіту (кількісний вміст якої зростає із збільшенням температури термообробки) та непрореагованих Ln_2O_3 та SrO . Співставлення наперед заданого співвідношення Sr , Ln і Sc з якісним і кількісним складом первинних кристалічних продуктів

дали підстави авторам [6-8] для висновку, що склад перовськітної фази відповідає формулі $(\text{Ln}_x\text{Sr}_y)\text{ScO}_{3-\delta}$. Відсутність на дифрактограмах цієї дефектної перовськітної фази надструктурних відбиттів свідчить про статистичний розподіл атомів Ln, Sr і вакансій у відповідних позиціях її кристалічної структури, а також вказує на відсутність впорядкування деформацій її оксигенооктаедричного каркасу. Досить велика кількість дефектів по Шотткі викликає значну напруженість дефектної перовськітної структури фази складу $(\text{Ln}_x\text{Sr}_y)\text{ScO}_{3-\delta}$ (Ln = La, Nd, Eu) і обумовлює її термічну нестійкість та, відповідно, високу реакційноздатність при $T > 1170$ К.

Характер наступних фазових перетворень при подальшому підвищенні температури термообробки первинних кристалічних продуктів визначається типом атому РЗЕ (схеми 3.2 – 3.5) і у випадку Ln = La, Nd відрізняється від такого при Ln = Eu [6-8]. Так, термообробка первинних La- та Nd-вмісних кристалічних продуктів призводить до утворення фази $\text{SrLn}_{1-z}\text{ScO}_{4-1,5z}$ (Ln = La, Nd) з одношаровою ШПС, яка містить незначне число вакансій (схема 3.5a). Оціночне (за даними кількісного рентгенофазового аналізу) значення величини z у формулі цієї фази не перевищує 0,1. Відносно невелика кількість вакансій забезпечує досить широкий ($1170 \text{ К} < T < 1570 \text{ К}$) температурний інтервал існування одношарових $\text{SrLn}_{1-z}\text{ScO}_{4-1,5z}$ (Ln = La, Nd). Безпосереднє ж утворення SrLnScO_4 (Ln = La, Nd) відбувається в інтервалі температур 1470 – 1570 К при твердофазній взаємодії $\text{SrLn}_{1-z}\text{ScO}_{4-1,5z}$ із слідовими кількостями непрореагованого Ln_2O_3 шляхом заповнення атомами РЗЕ та кисню відповідно катіонних та аніонних вакансій у дефектній одношаровій ШПС $\text{SrLn}_{1-z}\text{ScO}_{4-1,5z}$ (схеми 3.2, 3.3, 3.5a).

На відміну від La-, Nd-вмісних зразків, результатом термообробки первинних Eu-вмісних кристалічних продуктів при $1270 \text{ К} < T < 1370 \text{ К}$ є утворення фази не із ШПС, а фази зі структурою кубічного перовськіту (схема 3.4) [7,8]. Однофазність зразків, вихідне співвідношення елементів та закономірності заповнення катіонних позицій у структурі ПС дають підстави

для висновку про часткове входження атомів Європію у *B*-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 перовськітної структури фази $(\text{Sr}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})(\text{Sc}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})\text{O}_{2,67}$. Унаслідок цього в інтервалі температур $1370 < T < 1470$ К відбувається впорядкування оксигенових дефектів та атомів Європію із розбивкою тривимірної структури однофазного перовськіту $(\text{Sr}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})(\text{Sc}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})\text{O}_{2,67}$ на двовимірні одношарові перовськітоподібні блоки, які розділені один від одного міжблоковими шарами з поліедрів $(\text{Sr},\text{Eu})\text{O}_9$. Результатом такої перебудови структури дефектного перовськіту $(\text{Sr}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})(\text{Sc}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})\text{O}_{2,67}$ є утворення SrEuScO_4 із одношаровою ШПС (схеми 3.4, 3.5б). Одержані результати свідчать про існування двох типів структурно-хімічного механізму формування із шихти СЗН одношарової ШПС в ряду скандатів SrLnScO_4 [6-8]:

- входження “надлишкових” оксидів SrO та La_2O_3 в структуру дефектного перовськіту шляхом їх твердофазної взаємодії з $(\text{Ln}_x\text{Sr}_y)\text{ScO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$);
- перебудова структури сформованого при низьких температурах однофазного дефектного перовськіту $(\text{Sr}_{2/3}\text{Ln}_{1/3})(\text{Sc}_{2/3}\text{Ln}_{1/3})\text{O}_{2,67}$ шляхом упорядкування катіонів та оксигенових дефектів ($\text{Ln} = \text{Eu}$).

Зафіксована в [6-8] відмінність у механізмах синтезу La -, Nd -вмісних та Eu -вмісних шаруватих скандатів типу SrLnScO_4 із шихти СЗН обумовлена, на думку авторів цих робіт, розмірним фактором, а саме: поступовим зменшенням розмірів атомів в 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 оксигенооктаедричні позиції Sc -вмісного перовськіту з утворенням фази $(\text{Sr}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})(\text{Sc}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})\text{O}_{2,67}$.

Слід також відзначити, що використання різних способів приготування вихідної шихти не чинить суттєвого впливу на послідовність фазових перетворень при синтезі одношарових SrLnScO_4 . Так, результати якісного і

кількісного рентгенофазового аналізу, співставлення величин періодів кристалічних ґраток одержуваних проміжних фаз і сполук при термообробці шихти СЗН показали, що послідовність фазових перетворень при синтезі шаруватих скандатів SrLaScO_4 із систем СЗН [6-8] принципово не відрізняється від такої для шихти СОГО (схеми 3.1, 3.2) [6,7]. А утворення однофазного SrLaScO_4 із найпростішою одношаровою ШПС за обома використаними в роботі [6] методами синтезу (термообробка СОГО або СЗН) відбувається в одному і тому ж температурному інтервалі ($1470 \text{ K} < T < 1570 \text{ K}$).

Результати рентгенографічного дослідження шихти СЗН із співвідношенням $\text{Ba} : \text{La} : \text{Sc} = 1 : 1 : 1$ [7] показали, що якісний склад первинного продукту взаємодії компонентів шихти СЗН близький до такого при синтезі SrLnScO_4 і складається із фази зі структурою дефектного перовськіту загального складу $(\text{La}_x\text{Ba}_y)\text{ScO}_{3-\delta}$ та BaO і La_2O_3 . Проте, на відміну від $(\text{Ln}_x\text{Sr}_y)\text{ScO}_{3-\delta}$, термообробка барійвмісної шихти СЗН при $T > 1570 \text{ K}$ призводить до утворення багатофазної системи, основними компонентами якої є фаза на основі одношарового BaLaScO_4 та фаза на основі двошарового $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$. Як було зазначено в розділі 2.1, найвірогіднішою причиною цього є, очевидно, низька термостабільність BaLaScO_4 .

3.1.2 Особливості утворення двошарових скандатів $A^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із систем сумісноосаджених гідроксиоксалатів та спільно закристалізованих нітратів.

Дослідження фазових перетворень при синтезі двошарових скандатів РП $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$), а також $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ проведено в роботах [6-8].

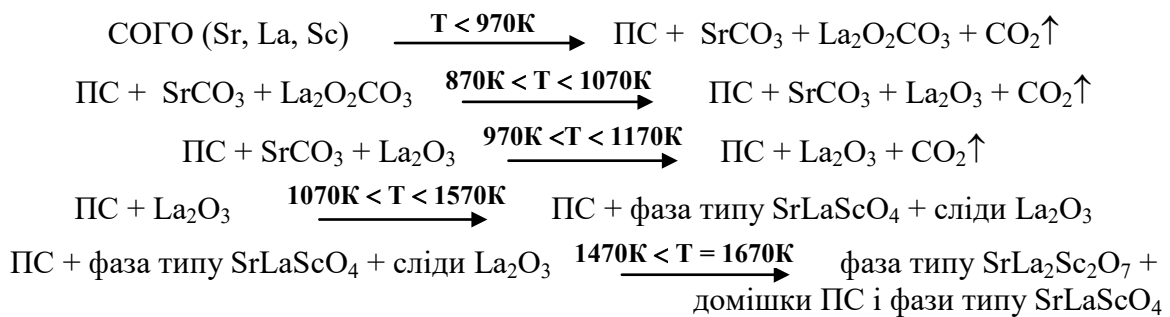
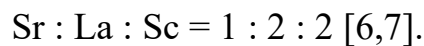
Орторомбічна деформація ШПС $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ дуже незначна ($a_p/b_p < 1,01$ [2,12]), тому при дослідженні фазових перетворень шихт СОГО та СЗН індексування відбиттів фаз на основі $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ на дифрактограмах багатофазних зразків проведено в роботах [6-8] у тетрагональній установці.

У механізмі утворення двошарового $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із СОГО автори [6,7] виділили три основні стадії. На першій відбувається утворення фази

$(La_xSr_y)ScO_{3-8}$ із структурою дефектного ПС. При $T > 1070$ К відбувається поступова часткова руйнація структури дефектного ПС з утворенням одношарової фази типу $SrLaScO_4$, кількісний вміст якої поступово збільшується до $T < 1570$ К. Утворення двошарового $SrLa_2Sc_2O_7$ відбувається на третій стадії при $T > 1470$ К в результаті твердофазної взаємодії між фазою із структурою ПС на основі $LaScO_3$ і фазою типу $SrLaScO_4$, кристалохімічна природа якої полягає в “дорощуванні” перовськітом $LaScO_3$ другого шару октаєдрів ScO_6 у одношарових перовськітоподібних блоках $SrLaScO_4$ (схема 3.6).

Схема 3.6

Послідовність утворення $SrLa_2Sc_2O_7$ з СОГО із співвідношенням



Як видно з даних [6,7] при використанні режиму послідовної термообробки шихти СОГО повнота синтезу $SrLa_2Sc_2O_7$ може бути досягнута після прожарювання при досить високих температурах ($T > 1670$ К), що зумовлено, очевидно, кінетичними факторами гетерогенної дифузійної взаємодії проміжних фаз із структурами типу ПС та $SrLaScO_4$. Використання ударного режиму термообробки шихти СОГО (прокалка зневодненої рентгеноаморфної шихти СОГО одразу при 1670 К), при якому відбувається одночасне протікання як процесів утворення проміжних кристалічних продуктів, так і процесів їх твердофазної взаємодії між собою з утворенням власне двошарового $SrLa_2Sc_2O_7$, дозволило синтезувати однофазний $SrLa_2Sc_2O_7$ із шихти СОГО вже після двох годин термообробки при 1670 К [6,7].

Процес утворення із шихти СЗН двошарових скандатів $SrLn_2Sc_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Eu$) згідно [6-8] можна розбити на три стадії (схеми 3.7 – 3.10).

Якісний склад первинних кристалічних продуктів при термообробці шихти СЗН із співвідношенням $Sr : Ln : Sc = 1 : 2 : 2$ є аналогічним такому при синтезі одношарових $SrLnScO_4$ і включає фазу $(Ln_xSr_y)ScO_{3-\delta}$ зі структурою дефектного ПС та непрореаговані Ln_2O_3 і SrO .

Характер подальших фазових перетворень первинних кристалічних продуктів при синтезі двошарових скандатів $SrLn_2Sc_2O_7$ термообробкою СЗН залежить (як і у випадку одношарових $SrLnScO_4$) від типу атому РЗЕ і для La – вмісних зразків відрізняється від такого для Nd- та Eu-вмісних зразків.

Схема 3.7

Послідовність утворення $SrLa_2Sc_2O_7$ із СЗН з співвідношенням

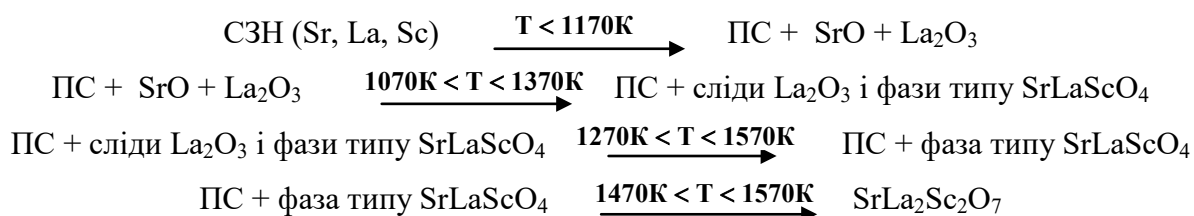
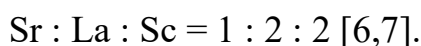


Схема 3.8

Послідовність утворення $SrNd_2Sc_2O_7$ із СЗН із співвідношенням

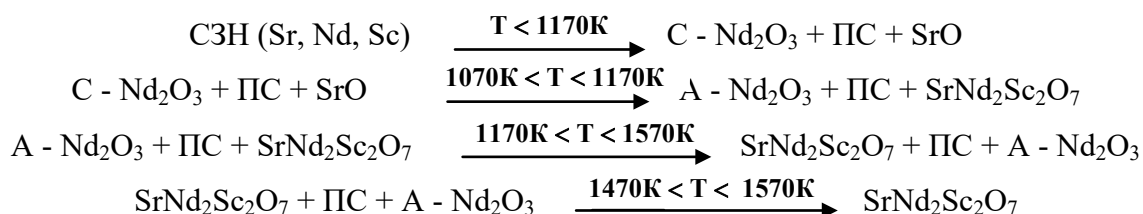
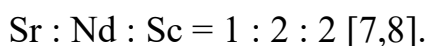


Схема 3.9

Послідовність утворення $SrEu_2Sc_2O_7$ із СЗН із співвідношенням

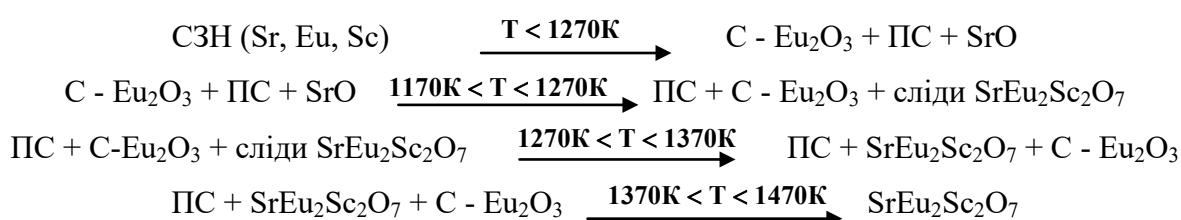
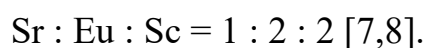


Схема 3.10

Загальні послідовності фазових перетворень при синтезі двошарових $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із шихти СЗН зі співвідношенням $\text{Sr} : \text{Ln} : \text{Sc} = 1 : 2 : 2$ [6-8]

а) $\text{Ln} = \text{La}$

$\text{СЗН} (\text{Sr}, \text{La}, \text{Sc}) \rightarrow \text{дефектний перовськіт} ((\text{La}_x\text{Sr}_y)\text{ScO}_{3-\delta}) + \text{SrO} + \text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow$
 $\rightarrow \text{одношаровий } \text{SrLaScO}_4 + \text{перовськіт } \text{LaScO}_3 \rightarrow \text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$

б) $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$

$\text{СЗН} (\text{Sr}, \text{Ln}, \text{Sc}) \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{дефектний перовськіт} (\text{Ln}_x\text{Sr}_y)\text{ScO}_{3-\delta} + \text{SrO} \rightarrow$
 $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$

Термообробка первинних La-вмісних кристалічних продуктів $((\text{La}_x\text{Sr}_y)\text{ScO}_{3-\delta}, \text{La}_2\text{O}_3$ і SrCO_3) призводить до утворення еквімолярної суміші одношарового SrLaScO_4 і перовськіту LaScO_3 . Безпосереднє ж утворення двошарового $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ відбувається на третій стадії синтезу при $T > 1470 \text{ K}$ в результаті твердофазної взаємодії між SrLaScO_4 і LaScO_3 шляхом “дорощування” перовськітом LaScO_3 другого шару октаєдрів ScO_6 у одношарових перовськітоподібних блоках SrLaScO_4 (схема 3.7).

На відміну від La-вмісних зразків [6,7], утворення двошарових $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$) [7,8] відбувається в результаті безпосередньої твердофазної взаємодії первинних кристалічних продуктів (ПС $(\text{Ln}_x\text{Sr}_y)\text{ScO}_{3-\delta} + \text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{SrO}$) без утворення проміжної одношарової сполуки SrLnScO_4 . ([7,8] (схеми 3.8 – 3.10). Ця взаємодія має ступінчатий характер: в першу чергу зв'язується SrO , а лише потім Ln_2O_3 . Слід відзначити набагато (на 300 – 400 K) меншу температуру початку утворення та значно ширший температурний інтервал між початком та завершенням утворення як $\text{SrNd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($1070 \text{ K} < T < 1570 \text{ K}$), так і $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($1170 \text{ K} < T < 1470 \text{ K}$) у порівнянні із такими величинами для $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($1470 \text{ K} < T < 1570 \text{ K}$) [6-8].

Співставлення особливостей синтезу двошарових скандатів РП $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із систем СОГО та СЗН [6-8] показало, що, як і у випадку одношарового SrLaScO_4 , якісний характер послідовності фазових перетворень

не залежить від використаного способу синтезу $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$. В той же час спосіб синтезу може суттєво впливати на кінетичні параметри процесу. Так, формування двошарового $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із шихт СОГО та СЗН розпочинається в температурному інтервалі $1470 \text{ K} < T < 1570 \text{ K}$. Однак, якщо завершення синтезу $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ у випадку використання шихти СЗН відбувається в цьому ж інтервалі температур, то для завершення синтезу двошарового $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ при послідовній термообробці шихти СОГО необхідна $T > 1670 \text{ K}$.

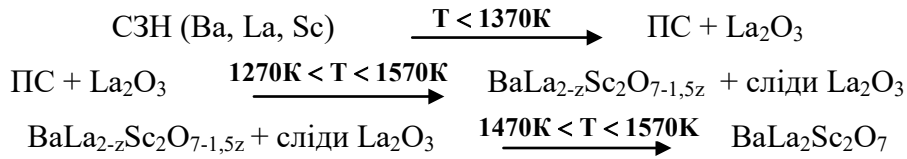
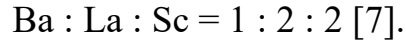
В обох застосованих авторами робіт [6,7] методиках синтезу $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ фазовий склад основних кінцевих проміжних продуктів термообробки (фаза із структурою ПС + фаза типу SrLaScO_4), при твердофазній взаємодії яких власне і формується двошарова структура $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$, аналогічний. Тому автори [6,7] припустили, що можливою причиною різних температур завершення синтезу цієї сполуки за застосованими ними методами є відмінності у фізико-хімічних характеристиках мікрокристалітів проміжних продуктів (локальний енергетичний стан реагентів, ступінь дефектності їх кристалічної решітки, дисперсність реагентів, тощо).

За даними рентгенографічного дослідження Ва-вмісних зразків шихти СЗН із співвідношенням $\text{Ba} : \text{La} : \text{Sc} = 1 : 2 : 2$ [7] первинний продукт термообробки цієї шихти СЗН є двофазним і складається із основної фази зі структурою перовськіту та La_2O_3 . Двофазність зразків, наперед задане співвідношення елементів у шихті СЗН та закономірності заповнення катіонних позицій у структурі ПС дають підстави для висновку, що склад перовськітної фази відповідає загальній формулі $(\text{La}_x\text{Ba}_y)\text{ScO}_{3-\delta}$, причому (враховуючи, що другою фазою в первинному продукті є лише La_2O_3) значення індексів y і x близькі до 0,5.

Утворення двошарової ШПС починається в температурному інтервалі $1270 - 1370 \text{ K}$ в результаті твердофазної взаємодії $(\text{La}_x\text{Ba}_y)\text{ScO}_{3-\delta}$ та La_2O_3 , проходить через стадію утворення фази $\text{BaLa}_{2-z}\text{Sc}_2\text{O}_{7-1,5z}$ з дефектною ШПС і повністю завершується в інтервалі температур $1470 - 1570 \text{ K}$ (схема 3.11).

Схема 3.11

Послідовність утворення $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із СЗН з співвідношенням



3.2 Особливості утворення одно- і двошарових індатів $A^{\text{II}}\text{La}_n\text{In}_n\text{O}_{3n+1}$ із систем спільно закристалізованих нітратів.

3.2.1 Особливості утворення одношарових індатів $A^{\text{II}}\text{LnInO}_4$ із систем спільно закристалізованих нітратів.

Результати рентгенографічного дослідження зразків шихти СЗН із співвідношенням $A^{\text{II}} : \text{La} : \text{In} = 1 : 1 : 1$ ($A^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$), що пройшли послідовну ізотермічну (крок 100 К, $\tau = 2$ години) термообробку в інтервалі температур 870 – 1570 К [7,13] показали, що первинний продукт термообробки шихти СЗН складається з основної фази зі структурою дефектного перовськіту на основі ромбічного LaInO_3 та La_2O_3 і $A^{\text{II}}\text{CO}_3$. Враховуючи співвідношення елементів у шихті СЗН склад цієї перовськітної фази відповідає формулі $(\text{La}_x A^{\text{II}}_y)\text{InO}_{3-\delta}$.

Спосіб формування з первинних кристалічних продуктів одношарової ШПС індатів $A^{\text{II}}\text{LaInO}_4$ ($A^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$) виявився аналогічним такому для скандату SrLaScO_4 і відбувається шляхом входження оксидів $A^{\text{II}}\text{O}$ і La_2O_3 в структуру перовськіту $(\text{La}_x A^{\text{II}}_y)\text{InO}_{3-\delta}$ з утворенням фази $A^{\text{II}}\text{La}_{1-z}\text{InO}_{4-1,5z}$ з дефектною ШПС (по даним рентгенофазового аналізу оціночна величина $z < 0,1$) (схеми 3.12, 3.13) [7,13]. Слід відзначити, що хоча утворення $A^{\text{II}}\text{La}_{1-z}\text{InO}_{4-1,5z}$ і $\text{SrLa}_{1-z}\text{ScO}_{4-1,5z}$ відбувається в одному температурному інтервалі ($1170 \text{ K} < T < 1270 \text{ K}$), однак температури завершення синтезу одношарових $A^{\text{II}}\text{LaInO}_4$ значно нижчі (на $\sim 200 \text{ K}$) ніж у випадку SrLaScO_4 . Це вказує на

більшу реакційну здатність $A^{II}La_{1-z}InO_{4-1,5z}$ ($A^{II} = Sr, Ba$) і La_2O_3 у порівнянні із відповідною стронцій-, скандійвмісною системою.

Схема 3.12

Послідовність утворення $SrLaInO_4$ із СЗН із співвідношенням

$$Sr : La : In = 1 : 1 : 1 [7,13].$$

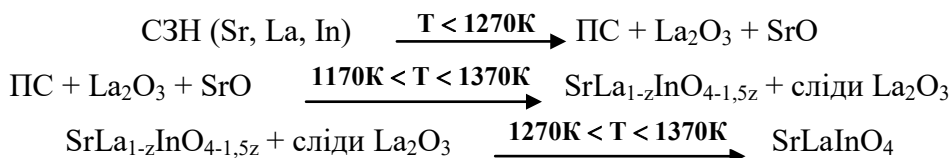
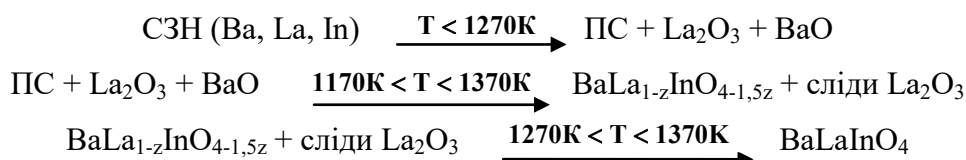


Схема 3.13

Послідовність утворення $BaLaInO_4$ із СЗН із співвідношенням

$$Ba : La : In = 1 : 1 : 1 [7,13].$$



3.2.2 Особливості утворення двошарових індатів $A^{II}Ln_2In_2O_7$ із систем спільно закристалізованих нітратів.

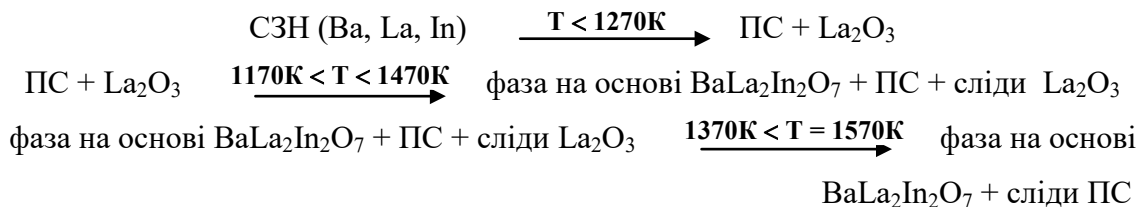
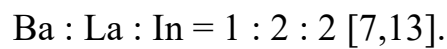
Якісний склад первинних кристалічних продуктів термообробки зразків шихти СЗН із співвідношенням $Ba : La : In = 1 : 2 : 2$ (фаза зі структурою ПС + La_2O_3) є аналогічним такому при синтезі із СЗН двошарового $BaLa_2Sc_2O_7$ [7,13].

Виходячи із результатів рентгенофазового аналізу та із співвідношення елементів у шихті СЗН автори [7,13] зробили висновок, що структура первинної перовськітної кристалічної фази є аніондефіцитною, а її склад відповідає загальній формулі $(La_xBa_y)InO_{3-\delta}$. Відсутність у складі первинних продуктів термообробки СЗН не перовськітних барій- та індійвмісних фаз вказує на те, що значення індексу $y = 0,5$, тоді склад первинної перовськітної фази буде близький до $(Ba_{0,5}La_{0,5})InO_{2,75}$. Її термостабільність є невисокою і вже при $T > 1170$ К вона реагує з La_2O_3 з утворенням фази на основі $BaLa_2In_2O_7$ із

двошаровою ШПС (схема 3.14). Проте повністю позбутися слідових кількостей перовскітної фази в кінцевому продукті при використанні послідовного режиму термообробки шихти СЗН авторам [7,13] не вдалося. Вирішення цієї проблеми знайдено ними шляхом використання “ударного” режиму термообробки шихти СЗН (прокалка шихти СЗН одразу при 1570 К) при якому відбувається одночасне протікання процесів утворення та трансформації первинної перовскітної фази $(La_xBa_y)InO_{3-\delta}$, що дозволяє синтезувати однофазний $BaLa_2In_2O_7$ вже після двох годин термообробки при 1570 К.

Схема 3.14

Послідовність утворення $BaLa_2In_2O_7$ із СЗН із співвідношенням



Співставлення результатів рентгенографічного дослідження послідовностей утворення двошарових сполук РП $BaLa_2Sc_2O_7$ [7], $BaLa_2In_2O_7$ [7,13], $SrEu_2Sc_2O_7$ та $SrNd_2Sc_2O_7$ [7,8] з особливостями будови їх ШПС дозволило авторам [7,8] визначити деякі особливості структурнохімічного механізму формування їх ШПС.

Перші три сполуки характеризуються повністю впорядкованим способом розподілу катіонів типу *A* в двошаровій ШПС із локалізацією катіонів РЗЕ виключно у міжблокових поліедрах LnO_9 , а ступінь заповнення катіонами неодиму позицій в міжблокових поліедрах MeO_9 двошарової ШПС $SrNd_2Sc_2O_7$ складає 0,9 [12,14,15]. В той же час безпосереднє утворення двошарової ШПС цих сполук відбувається в результаті твердофазної взаємодії саме Ln_2O_3 із аніондефіцитним перовскітом $(Ln_xA_y^{II})B^{III}O_{3-\delta}$. Це дало підстави авторам робіт [7,13] для висновку, що формування двошарової ШПС $BaLa_2Sc_2O_7$, $BaLa_2In_2O_7$, $SrEu_2Sc_2O_7$ та $SrNd_2Sc_2O_7$ відбувається шляхом входження Ln_2O_3 між кожними двома шарами октаедрів BO_6 в структурі перовскіту та його наступної

локалізації між новоутвореними перовськітоподібними блоками у вигляді поліедрів LnO_9 .

В цілому, одержані результати дозволили автору [7] встановити загальні закономірності формування різнотовщинної ШПС індивідуальних скандатів та індатів РП типу $A^{\text{II}}\text{Ln}_n\text{B}_n^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ ($A^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$) із систем СЗН або СОГО, яке відбувається лише за багатостадійним механізмом і включає стадії утворення, твердофазної взаємодії або структурної перебудови проміжних кристалічних продуктів.

При синтезі як одно-, так і двошарових скандатів та індатів $A^{\text{II}}\text{Ln}_n\text{B}_n^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ первинним проміжним кристалічним продуктом взаємодії компонентів шихт СЗН або СОГО є фаза зі структурою аніондефіцитного дефектного перовськіту загального складу $(\text{Ln}_x\text{A}_y^{\text{II}})\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3-\delta}$. Утворення первинної фази не з ШПС, а зі структурою перовськіту при одержанні вже навіть найпростіших одношарових сполук $A^{\text{II}}\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_4$ обумовлено, очевидно, труднощами безпосереднього формування при низьких температурах високоупорядкованої ШПС із систем СОГО та СЗН із початковим статистичним розподілом атомів металів.

Спосіб подальшого перетворення аніондефіцитної дефектної структури первинної перовськітної фази $(\text{Ln}_x\text{A}_y^{\text{II}})\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3-\delta}$ у ШПС визначається двома факторами: товщиною перовськітоподібних блоків сполук $A^{\text{II}}\text{Ln}_n\text{B}_n^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ та типом атому РЗЕ [7]. При цьому реалізуються такі наступні способи формування ШПС сполук РП $A^{\text{II}}\text{Ln}_n\text{B}_n^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$:

одношарові $A^{\text{II}}\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_4$

1. входження “надлишкових” оксидів $A^{\text{II}}\text{O}$ та Ln_2O_3 в структуру дефектного перовськіту шляхом їх твердофазної дифузійної взаємодії з $(\text{Ln}_x\text{A}_y^{\text{II}})\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3-\delta}$, в результаті чого відбувається поділ тривимірної структури перовськіту на двовимірні блоки товщиною в один шар

з'єднаних вершинами октаєдрів $B^{III}O_6$, між якими розташований міжблоковий шар полієдрів $(A^{II}Ln)O_9$ ($SrLnScO_4$ ($Ln = La, Nd$), $BaLaScO_4$, $A^{II}LaInO_4$ ($A^{II} = Sr, Ba$))

2. перебудова структури сформованого при низьких температурах однофазного дефектного перовськіту $(Sr_{2/3}Eu_{1/3})(Sc_{2/3}Eu_{1/3})O_{2,67}$ в одношарову ШПС шляхом упорядкування катіонів та оксигенових дефектів

двошарові $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$

3. формування на початковому етапі більш простої одношарової ШПС $SrLaScO_4$ та наступне “дорощування” другого шару октаєдрів ScO_6 в одношаровій ШПС $SrLaScO_4$ перовськітом $LaScO_3$ з утворенням двошарового $SrLa_2Sc_2O_7$
4. входження “надлишкового” оксиду Ln_2O_3 в структуру дефектного перовськіту шляхом його твердофазної дифузійної взаємодії з $(Ln_x A_y^{II})B^{III}O_{3-\delta}$ із поділом тривимірної структури перовськіту на двовимірні блоки товщиною в два шари з'єднаних вершинами октаєдрів $B^{III}O_6$, між якими розташований міжблоковий шар полієдрів LnO_9 ($SrLn_2Sc_2O_7$ ($Ln = Nd, Eu$), $BaLa_2Sc_2O_7$, $BaLa_2In_2O_7$).

Слід відзначити, що з наведених вище способів формування ШПС сполук РП $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ досі був відомий лише третій спосіб, за яким відбувається формування двошарової ШПС алюмінатів $SrLn_2Al_2O_7$ ($Ln = La - Sm$) та феритів $SrLn_2Fe_2O_7$ [5,16]. Решту механізмів формування ШПС сполук РП типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ авторами робіт [6-8,13] встановлено вперше.

3.2.3 Особливості утворення ізоморфно заміщених твердих розчинів у системах на основі двошарових індатів $BaNd_2In_2O_7$.

На відміну від відносно детально вивчених процесів синтезу індивідуальних сполук сімейства $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ із ШПС [6-8,13], основні

закономірності формування ШПС ізоморфно заміщених фаз типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ до останнього часу залишались не встановленими. Із можливих типів ізоморфного заміщення суттєвий інтерес представляло визначення впливу заміщення атомів A -позиції ШПС, які визначають можливість утворення і існування ШПС сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$.

За об'єкт дослідження в роботах [17,18] були обрані ізоморфно заміщені тверді розчини $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ ($0 < x \leq 0,2$) та $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ ($0 < x \leq 1,8$) з ШПС на основі індату $BaNd_2In_2O_7$, оскільки характеризуються значною деформованістю двошарової ШПС [15,19,20], яка, в свою чергу, в значній мірі обумовлює властивості оксидних функціональних матеріалів.

3.2.3.1 Особливості утворення ізоморфно заміщених твердих розчинів $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$.

В роботі [17] були досліджені послідовності фазових перетворень при синтезі двошарових індатів $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ із систем спільно закристилізованих нітратів та проведено співставлення особливостей механізмів їх утворення з такими для індивідуальних сполук типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ з ШПС.

Результати рентгенографічного дослідження зразків шихти СЗН із співвідношеннями $(Ba : Sr : Nd : In = 1 - x : x : 2 : 2$ з $x = 0$ та $0,2$, які пройшли послідовну ізотермічну термообробку в інтервалі температур $870 - 1670$ К показав, що первинними (873 К) оксидними продуктами її прокалювання є фази зі структурою кубічних модифікацій Nd_2O_3 , In_2O_3 , а також незначна кількість фази зі структурою ромбічного перовськіту $NdInO_3$ [17].

Подальше підвищення температури термообробки до 1173 К призводить до поступового збільшення вмісту проміжної фази на основі $NdInO_3$ зі структурою ромбічного перовськіту, кількісний вміст якої в зразках прожарених при $1173 - 1573$ К складає більше 95 ваг. %.

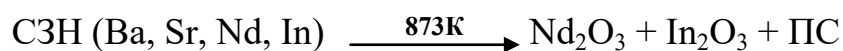
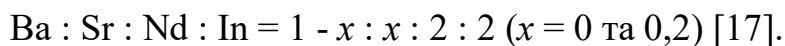
Виходячи із співвідношення металів у вихідній шихті СЗН, якісного і кількісного складу одержуваних при $1173 - 1573$ К зразків та особливостей

заповнення кристалографічних позицій атомів в структурі перовськіту, загальний склад цієї проміжної фази можна виразити як $(Nd_kBa_pSr_m)InO_{3-\delta}$ [17]. Відсутність на її дифрактограмах надструктурних відбиттів свідчить про статистичний розподіл атомів Nd, Sr, Ba і оксигенових вакансій у дефектній перовськітній структурі $(Nd_kBa_pSr_m)InO_{3-\delta}$. Наявність досить значної кількості дефектів призводить до напруженості і термічної нестабільності дефектної перовськітної структури фази $(Nd_kBa_pSr_m)InO_{3-\delta}$. Внаслідок цього при $T > 1573$ К розпочинається впорядкування положень атомів Ba, Sr, Nd і оксигенових дефектів з розбивкою структури ПС на розділені шарами NdO_9 двовимірні двошарові перовськітоподібні блоки і утворенням $BaNd_2In_2O_7$ ($x = 0$) та $Ba_{0,8}Sr_{0,2}Nd_2In_2O_7$ ($x = 0,2$) з ШПС.

На підставі аналізу одержаних в [17] даних якісного і кількісного рентгенофазового аналізу та співставлення величин параметрів елементарних комірок синтезованих фаз і сполук, процес утворення $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ з ШПС при послідовній термообробці шихти СЗН можна представити схемою.3.15

СХЕМА 3.15

Послідовність утворення $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ із СЗН із співвідношенням



Утворення проміжної фази не із ШПС, а з більш простішою структурою перовськіту при одержанні двошарових $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$, викликано на думку [17] труднощами прямого формування при $T \leq 1573$ К складної високоупорядкованої двошарової ШПС із вихідної шихти СЗН зі статистичним розподілом атомів Ba, Sr, Nd.

Повне завершення такої перебудови тривимірної структури дефектного ПС $(Nd_kBa_pSr_m)InO_{3-\delta}$ в двошарову ШПС $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ вимагає значної рухливості елементів кристалічної ґратки перовськіту, яка може бути досягнута

при послідовному режимі термообробки при температурах значно вищих за 1570 К [17].

Для прискорення структурної перебудови ПС \rightarrow ШПС та одержання однофазних двошарових $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ в роботі [17] був запропонований метод „ударного” нагріву шихти СЗН, в якому із неї спочатку видаляють зв'язаний нітроген тривалою (5 годин) термообробкою при 870 К, а потім вносять запресовані диски шихти безпосередньо в піч нагріту до 1573 К. При такому режимі термообробки відбувається одночасне протікання процесів як утворення, так і трансформації дефектної перовськітної фази $(Nd_kBa_pSr_m)InO_{3-\delta}$, що дозволило синтезувати однофазні $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ ($x = 0$ та 0,2) з ШПС двоступенчатою (2 год. + 2 год.) термообробкою з однією проміжною перешихтовкою вже при 1573 К.

Спільною рисою механізму утворення двошарових $BaNd_2In_2O_7$ і $Ba_{0,8}Sr_{0,2}Nd_2In_2O_7$ та ряду інших сполук з двошаровою ШПС $BaLa_2In_2O_7$ [13], $SrLa_2Sc_2O_7$ [6], $SrEu_2Sc_2O_7$ і $SrNd_2Sc_2O_7$ [8] є утворення проміжного дефектного перовськіту загального складу $(Ln_xA_y^{II})B^{III}O_{3-\delta}$. Проте, співставлення] встановлених авторами [17] послідовностей утворення із шихти СЗН двошарових індату $BaNd_2In_2O_7$ (який є кінцевим членом ряду індатів $BaLn_2In_2O_7$ ($Ln = La - Nd$) з ШПС) та $Ba_{0,8}Sr_{0,2}Nd_2In_2O_7$ з такою послідовністю для двошарового $BaLa_2In_2O_7$ [13] показало, що температури початку утворення двошарової ШПС для $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ суттєво (на ~ 400 К) вищі, ніж для $BaLa_2In_2O_7$.

Враховуючи граничне положення $BaNd_2In_2O_7$ в ряду індатів $BaLn_2In_2O_7$ автори [17] припустили, що значне підвищення температури початку утворення ШПС $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ зумовлене, вочевидь, зростаючими труднощами формування двошарової ШПС при наближенні до границі морфотропного переходу.

Проведений в [17] порівняльний аналіз механізмів формування ШПС $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ ($x = 0$ та 0,2), $BaLa_2In_2O_7$ [13], $SrLa_2Sc_2O_7$ [6], $SrEu_2Sc_2O_7$ та

$\text{SrNd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [8] показав деяку відмінність структурнохімічних особливостей формування їх ШПС. Зокрема, якщо утворення ШПС $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ відбувається шляхом структурної трансформації дефектного перовськіту $(\text{Nd}_k\text{Ba}_p\text{Sr}_m)\text{InO}_{3-\delta}$, то у випадку решти вищезазначених двошарових сполук $A^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ безпосереднє утворення їх ШПС відбувається в результаті твердофазної взаємодії Ln_2O_3 із аніондефіцитним перовськітом $(\text{Ln}_x\text{A}_y^{\text{II}})\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3-\delta}$ шляхом входження Ln_2O_3 між кожними двома шарами октаєдрів BO_6 в структурі перовськіту та його наступної локалізації між новоутвореними перовськітоподібними блоками у вигляді полієдрів LnO_9 [6,8,13].

3.2.3.2 Особливості утворення ізоморфно заміщених твердих розчинів $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$.

Рентгенографічне дослідження продуктів послідовної термообробки (873 – 1673 К) зразків шихти СЗН із співвідношенням $\text{Ba} : \text{Nd} : \text{Sm} : \text{In} = 1 : 2 - x : x : 2$ ($x = 1, 1,6$ та $1,8$) показало, що механізми утворення двошарових $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ мають досить складний характер і залежать від ступеня ізовалентного заміщення атомів неодиму [18].

Первинними (873 К) оксидними продуктами прокалювання шихти СЗН з $x = 0$ та 1 є фази зі структурою кубічних модифікацій Nd_2O_3 , In_2O_3 , а також незначна кількість фази зі структурою ромбічного ПС NdInO_3 . Кількісний вміст фази зі структурою ПС поступово зростає при подальшому підвищенні температури послідовної термообробки шихти СЗН і при 1173 – 1473 К її вміст перевищує 95 ваг. %, а її загальний склад відповідає формулі $(\text{Ba}_y\text{Ln}_z)\text{InO}_{3-\delta}$. Відсутність надструктурних відбиттів свідчить про статистичний розподіл атомів Ln, Ba та оксигенових вакансій в дефектній перовськітній структурі $(\text{Ba}_y\text{Ln}_z)\text{InO}_{3-\delta}$. На думку [18] причиною першочергового утворення при відносно низьких температурах фази не із ШПС, а фази із значно простішою структурою перовськіту, є, очевидно, статистичний характер розподілу атомів

Ln, Ba у вихідній шихті СЗН, який унеможливило пряме формування із неї складної високоупорядкованої ШПС в умовах низької рухливості цих атомів.

Наявність досить значної кількості дефектів обумовлює напруженість і термічну нестійкість дефектного перовськіту $(\text{Ba}_y\text{Ln}_z)\text{InO}_{3-\delta}$. Підвищення температури термообробки призводить до його структурної трансформації у ШПС $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$, та $\text{BaNdSmIn}_2\text{O}_7$. Ця трансформація включає розбивку нескінченного тривимірного оксигенооктаедричного каркасу перовськіту на двовимірні двошарові блоки та упорядкування розташування атомів (Ln на межі блоку в полідрах LnO_9 , а Ba в середині блоку в кубооктаедричних пустотах BaO_{12}) і відбувається практично без змін параметрів комірки вихідної фази зі структурою ПС [18]. Кількісний вміст $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$, та $\text{BaNdSmIn}_2\text{O}_7$ з ШПС з ростом температури збільшується, а фази зі структурою дефектного перовськіту зменшується. Однак, оскільки для такої трансформації необхідна досить висока рухливість складових ґратки перовськіту, для повного завершення синтезу $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ та $\text{BaNdSmIn}_2\text{O}_7$ з ШПС при послідовному режимі термообробки шихти СЗН необхідні температури більші 1673 К.

Механізм утворення двошарових фаз $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ з великими ($x = 1,6$ та $1,8$) ступенями заміщення атомів неодиму додатково включає стадію утворення, крім дефектного ромбічного ПС $(\text{Ba}_y\text{Ln}_z)\text{InO}_{3-\delta}$, також фази $\text{Ba}(\text{In},\text{Sm},\text{Nd})\text{O}_4$ зі структурою типу CaFe_2O_4 у *B*-позиції якої одночасно знаходяться катіони In^{3+} , Sm^{3+} та Nd^{3+} [18]. Її поява обумовлена збільшенням вмісту відносно невеликих (порівняно з катіонами Nd^{3+}) катіонів Sm^{3+} . Висока початкова температура утворення дефектного ПС в системі $\text{BaNd}_{0,2}\text{Sm}_{1,8}\text{In}_2\text{O}_7$ (> 1173 К) обумовлена (на відміну від решти систем) суттєвими відмінностями будови первинних оксидів Ln_2O_3 (пр. гр. Ia-3) та In_2O_3 (пр. гр. R-3c), що підвищує температуру початку їх взаємодії. Формування ШПС $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 1,6$ та $1,8$) відбувається як шляхом взаємодії дефектного ромбічного ПС $(\text{Ba}_y\text{Ln}_z)\text{InO}_{3-\delta}$ з фазою $\text{Ba}(\text{In},\text{Sm},\text{Nd})\text{O}_4$, так і шляхом структурної трансформації дефектного ПС $(\text{Ba}_y\text{Ln}_z)\text{InO}_{3-\delta}$.

Як відзначено в [18], ізовалентне заміщення атомів Nd на атоми Sm в $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ змінює не лише механізм утворення фаз $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС із шихти СЗН, а і підвищує повноту їх синтезу. Зокрема, при 1670 К співвідношення інтенсивностей найбільш сильних відбиттів ШПС та ПС поступово збільшується від 0,22 ($x = 0$) до 7,9 ($x = 1,8$). Проте, одержання однофазних $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 1,6$ та $1,8$) з ШПС при послідовному режимі термообробки шихти СЗН також потребує температур значно вищих за 1670 К.

Враховуючи особливості формування сполук і фаз типу $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС із шихти СЗН, для одержання однофазних двошарових $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ авторами [18] був запропонований метод їх прямого синтезу шляхом „ударного” нагріву шихти СЗН, при якому відбувається одночасне протікання процесів утворення проміжних кристалічних продуктів ($(\text{Ba}_y\text{Ln}_z)\text{InO}_{3-\delta}$, $\text{Ba}(\text{In},\text{Sm},\text{Nd})\text{O}_4$), їх структурної перебудови і взаємодії між собою. Суть методу полягає у внесенні денітрогенованих (прокалених при 870 К на протязі 5 годин) запресованих зразків шихти безпосередньо в піч нагріву до 1573 К. Його застосування дозволило синтезувати однофазні $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 1, 1,6$ та $1,8$) із ШПС при 1573 К двоступеневою (2 год. + 2 год.) термообробкою з однією проміжною перешихтовкою.

3.3 Література до Розділу 3.

1. Patel R. LnSrScO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ and Sm) systems and structure correlations for A_2BO_4 (K_2NiF_4) structure types / R. Patel, C. Simon, M.T. Weller // *J. Sol. St. Chem.* – 2007 – V. 180. – P. 349-359.
2. Kim I. S. Structural and dielectric studies on the new series of layered compounds, strontium lanthanum scandium oxides / I. S. Kim, H. Kawaji, M. Itoh, T. Nakamura // *Mat. Res. Bull.* – 1992. – V. 27, №. 10. – P. 1193-1203.
3. Kim I.S. Humidity sensing effects of the layered oxides $\text{SrO}(\text{LaScO}_3)_n$ ($n = 1,2, \infty$) / I.S. Kim, T. Nakamura, M. Itoh // *J. Ceram. Soc. Jap. International ed.* – 1993. – V. 101, № 7. – P. 779-782.

4. Caldes M. Novel indates $\text{Ln}_2\text{BaIn}_2\text{O}_7$, $n = 2$ members of the Ruddlesden-Popper family ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) / M. Caldes, C. Michel, T. Rouillon, M. Hervieu, B. Raveau // *J. Materials Chemistry*. – 2002. – V. 12, № 3. – P. 473-476.
5. Lichtenberg F. Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, $\text{A}^1\text{A}_{k-1}\text{B}_k\text{O}_{3k+1}$ and $\text{A}_m\text{B}_{m-1}\text{O}_{3m}$ / F. Lichtenberg, A. Herrnberge, K. Wiedenmann // *Prog. Sol. St. Chem.* – 2008. – V. 36, № 4. – P. 253-387.
6. Тітов Ю.О. Особливості утворення шаруватих скандатів $\text{SrO}(\text{LaScO}_3)_n$ із систем сумісно осаджених гідроксиоксалатів та закристалізованих нітратів / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.В. Чумак // *Укр. хім. жур.* – 2008. – Т. 74, № 9. – С. 34-39.
7. Краєвська Я.А. Синтез, будова і властивості шаруватих оксидних сполук і фаз типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ та $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$. Дис. канд. хім. наук: 02.00.01. – Київ, 2010, 237 с.
8. Тітов Ю.О. Особливості механізмів утворення шаруватих скандатів $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3+1}$ із систем суміснозакристалізованих нітратів / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.В. Чумак // *Укр. хім. жур.* – 2010. – Т. 76, № 5. – С. 11-16.
9. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура SrEuScO_4 / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.П. Ящук // *Доп. НАН України*. – 2009. – № 4. – С. 158-163.
10. Kato S. Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{InO}_{4-d}$ / S. Kato, M. Ogasawara, M. Sugai, S. Nakata // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 149. – P. 53-57.
11. Omata T. Electrical and magnetic properties of hole-doped $\text{Sr}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{FeO}_4$ / T. Omata, K. Ueda, H. Hosono, M. Katada, H. Kawazoe // *Physical Review B*. – 1994. – V. 49, № 15. – P. 10194-10199.
12. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура шаруватих скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник,

- Я.А. Краєвська, В.В. Чумак // Доп. НАН України. – 2009. – № 3. – С. 155-161.
13. Тітов Ю.О. Особливості механізмів утворення шаруватих індатів $A^{II}La_nIn_nO_{3n+1}$ ($A^{II} = Sr, Ba$) із систем спільнозакристалізованих нітратів / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська // Укр. хім. жур. – 2011. – Т. 77, № 6. – С. 73-76.
14. Тітов Ю.О. Синтез та визначення кристалічної структури $BaLn_2Sc_2O_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.П. Ящук, В.В. Чумак // Доп. НАН України. – 2009. – № 5. – С. 172-178.
15. Тітов Ю.О. Синтез і кристалічна структура $BaLn_2In_2O_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.П. Ящук // Доп. НАН України. – 2010. – № 1. – С. 148-154.
16. Samaras D. Determination des structures de deux ferrites mixtes nouveaux de formule $BaLa_2Fe_2O_7$ et $SrTb_2Fe_2O_7$ / D. Samaras, A. Collomb, J. C. Joubert // J. Sol. St. Chem. – 1973. – V. 7. – P. 337-348.
17. Тітов Ю.О. Формування двошарових індатів $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ термообробкою спільно закристалізованих нітратів / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, Н.Ю. Струтинська // Доп. НАН України. – 2023. – № 2. – С. 76-82.
18. Тітов Ю.О. Одержання та особливості утворення двошарових індатів $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ / Ю.О. Тітов, Н.Ю. Струтинська, В.В. Чумак // Доп. НАН України. – 2023. – № 3. – С. 82-88.
19. Titov Y.A. Sr substitution impact on the crystal structure and electrophysical properties of the phases on the base of $BaNd_2In_2O_7$ / Y.A. Titov, N.N. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna, N.Yu. Strutynska, R.N. Kuzmin // Chemical Papers – 2022. – V. 76, № 11. – P. 6931-6939.
20. Тітов Ю.О. Вплив ізовалентного заміщення на будову двошарових індатів $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, О.І. Наконечна, Н.Ю. Струтинська, В.В. Чумак // Фізика і хімія твердого тіла – 2022. – Т. 23, № 4. – С. 801-808.

РОЗДІЛ 4.

ІЗОМОРФНЕ ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ У ШАРУВАТІЙ ПЕРОВСЬКІТОПОДІБНІЙ СТРУКТУРІ СКАНДАТІВ ТА ІНДАТІВ



Ізоморфні заміщення атомів дають змогу суттєво збільшити число представників різних класів оксидних сполук. Крім того, це дозволяє регулювати і контролювати їх будову та фізичні властивості, а одержані дані дозволяють прогнозувати можливість синтезу нових оксидних сполук та фаз.

Особливості будови шаруватої перовскітоподібної структури оксидних сполук загального складу $A_{n+1}B_n\text{O}_{3n+1}$ обумовлюють наявність у них комплексу практично важливих властивостей (фотокаталіз, йонообмінні-, резистивні-, люмінесцентні властивості та інші) [1-7], що робить задачу одержання нових представників цього сімейства безсумнівно актуальною.

Дослідженню умов ізоморфного ізо- та гетеровалентного заміщення атомів A - і B -позицій шаруватої перовскітоподібної структури одно- і двошарових скандатів та індатів загального складу $A_{n+1}(\text{Sc,In})_n\text{O}_{3n+1}$ присвячено цикл робіт [8-39]. Зокрема, в них досліджені такі системи: $A_{1-x}A^*_x\text{La}B^{\text{III}}\text{O}_4$ ($A = \text{Ba, Sr}$, $A^* = \text{Sr, Ca}$, $B^{\text{III}} = \text{Sc, In}$) [8-11], $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{ScO}_4$ ($\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Gd, Dy, Yb}$) [9,12,13], $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{InO}_4$ ($\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Nd, Sm}$) [11,14,15], $\text{BaLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$ [16], $\text{SrLnSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Eu}$) [11, 17], $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [9,18,19], $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2B^{\text{III}}_2\text{O}_7$ ($B^{\text{III}} = \text{Sc, In}$) [9,19], $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ln}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$) [9,19-22], $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Eu}$, $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Er, Dy, Lu}$) [9,19,23], $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($A^{\text{II}} = \text{Ba}$) [19,24,25], $\text{BaLn}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd}$) [19,26,27], $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ [28], $\text{BaLn}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ [29,30], $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ [31]. $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_xB^{\text{IV}}_{1-x}B^{\text{III}}_x\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$, $B^{\text{IV}} = \text{Sn, Ti}$, $B^{\text{III}} = \text{Sc, In}$) [32-34], $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_xB^{\text{IV}}_{2-x}B^{\text{III}}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$, $B^{\text{IV}} = \text{Sn, Ti}$, $B^{\text{III}} = \text{Sc, In}$) [35-39].

Синтез ізоморфно заміщених скандатів та індатів в вищезазначених роботах проводився шляхом сумісної кристалізації (випаровування при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів нітратів металів взятих у

відповідних співвідношеннях з наступною термообробкою одержаного продукту на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів нітрогену. Отриману шихту перетирали, пресували у вигляді дисків та термооброблювали при температурах до 1570К до досягнення сталого фазового складу.

4.1 Ізовалентне заміщення атомів у шаруватій структурі $A^{II}Ln_nB^{III}_nO_{3n+1}$.

4.1.1 Ізовалентне заміщення атомів в одношаровій структурі $A^{II}LnB^{III}O_4$.

Системи $A_{1-x}A^*_xLaB^{III}O_4$ ($A = Sr, Ba, A^* = Ca, B^{III} = Sc, In$)

Дослідження можливості та умов ізовалентного заміщення атомів лужноземельного елемента в A -позиції одношарової ШПС сполук типу $A^{II}LnB^{III}O_4$ проведено в роботах [8-11] на прикладі систем $A_{1-x}A^*_xLaB^{III}O_4$ ($A = Ba, Sr, A^* = Sr, Ca, B^{III} = Sc, In$).

Рентгенофазовий аналіз одержаних зразків показав, що в системах $Ba_{1-x}Sr_xLaB^{III}O_4$ ($B^{III} = Sc, In$) утворюється неперервний ряд твердих розчинів з ШПС [11] (рис. 4.1, табл. 4.1), а в решті систем $A_{1-x}A^*_xLaB^{III}O_4$ утворюються два типи фазових областей, а саме: відносно вузька ($x \leq 0,4$) обмежена область фаз із ШПС (табл. 4.1) та неодноразна область, яка утворюється при перевищенні межі заміщення і в більшості випадків складається із фази з ШПС та фази зі структурою типу перовськіту на основі $LaB^{III}O_3$ [8-11]. Значення x визначалися за даними РФА внаслідок незначної зміни величин параметрів ґратки.

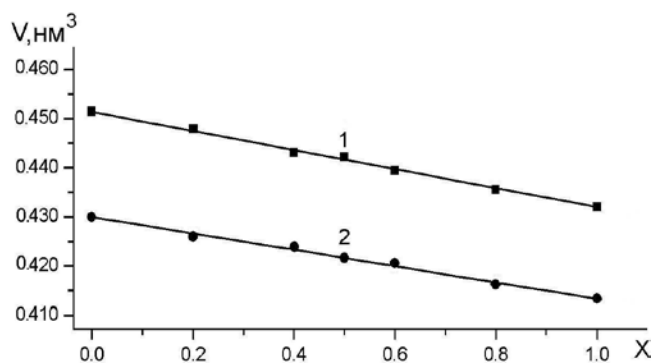
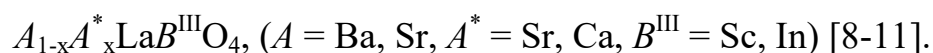


Рис. 4.1. Залежності об'ємів елементарних комірок фаз $Ba_{1-x}Sr_xLaInO_4$ (1) та $Ba_{1-x}Sr_xLaScO_4$ (2) від ступеня заміщення атомів барію (значення x).

Таблиця 4.1.

Області існування індатів та скандатів з одношаровою ШПС загального складу



Система	x	Система	x
$Ba_{1-x}Sr_xLaInO_4$ [11]	$0 \leq x \leq 1,0$	$Ba_{1-x}Sr_xLaScO_4$ [11]	$0 \leq x \leq 1,0$
$Ba_{1-x}Ca_xLaInO_4$ [9]	$0 \leq x \leq 0,4$	$Ba_{1-x}Ca_xLaScO_4$ [11]	$0 \leq x < 0,2$
$Sr_{1-x}Ca_xLaInO_4$ [10]	$0 \leq x \leq 0,4$	$Sr_{1-x}Ca_xLaScO_4$ [8,9]	$0 \leq x \leq 0,3$

Дифрактограми одержаних термообробкою спільно закристалізованих нітратів одношарових скандатів $A_{1-x}A^*_xLaScO_4$ ($A = Ba, Sr, A^* = Sr, Ca$) подібні дифрактограмам ромбічних $ALaScO_4$ ($A = Ba, Sr$), а систематика погасань відбиттів (присутні відбиття hkl з $k + l = 2n$, $0kl$ з $k, l = 2n$, $h0l$ з $l = 2n$, $hk0$ з $h, k = 2n$, $h00$, $0k0$, $00l$ з $h, k, l = 2n$) вказує на належність їх ШПС до центросиметричної просторової групи $Abma$ [8,11].

Результати індексування дифрактограм зразків $Sr_{1-x}Ca_xLaInO_4$ ($0 \leq x \leq 0,4$), $Ba_{1-x}Ca_xLaInO_4$ ($0 \leq x \leq 0,4$) та $Ba_{1-x}Sr_xLaInO_4$ ($0 \leq x \leq 1,0$) показали належність їх ШПС до ромбічної сингонії. На дифрактограмах зафіксовані відбиття з наступними типами індексів: hkl – будь які, $0kl$ з $k = 2n$, $h0l$ з $l = 2n$, $hk0$ з $h = 2n$, $h00$, $0k0$, $00l$ з $h, k, l = 2n$ [9-11], що відповідають центросиметричній просторовій групі $Pbca$, яка властива незаміщеним $SrLaInO_4$ та $BaLaInO_4$ [40].

Аналіз даних робіт [8-11] щодо меж існування фаз із ШПС в системах $A_{1-x}A^*_xLnB^{III}O_4$ ($A = Sr, Ba, A^* = Ca, B^{III} = Sc, In$) (значення x не перевищує 0,4) дав підстави їх авторам для висновку, що на відміну від сполук $ALnB^{III}O_4$ ($A = Sr, Ba, B^{III} = Sc, In$), утворення індивідуальних Ca-вмісних скандатів та індатів типу $CaLnB^{III}O_4$ неможливе. Вірогідною причиною цього на думку авторів робіт [8-10] є невідповідність невеликих розмірів йону кальцію значним розмірам пустот, які утворюють в ШПС великі октаедри $(Sc, In)O_6$.



Іншим шляхом ізовалентного заміщення атомів A -позиції одношарової ШПС сполук типу $ALnB^{III}O_4$ є заміщення атомів РЗЕ.

В роботах [9,12,19] з метою встановлення можливості ізоморфного заміщення атомів РЗЕ в *A*-позиції одношарової ШПС скандатів SrLnScO₄ та уточнення положення границі морфотропного переходу їх ШПС було проведено дослідження умов ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в ШПС одношарових скандатів SrLnScO₄ по типу SrLa_{1-x}Ln^I_xScO₄ (Ln^I = Gd, Dy Yb).

Рентгенофазовий аналіз одержаних зразків показав, що в досліджуваних системах утворюються два типи фазових областей: обмеженої області фаз SrLa_{1-x}Ln^I_xScO₄ із ШПС (табл. 4.2) та неодноразна область, яка, в основному, складається з фази із ШПС, фази зі структурою типу CaFe₂O₄ та фази зі структурою типу перовськіту. Значення величини меж ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в *A*-позиції ШПС скандатів РП A^{II}LnScO₄ сильно зменшуються від $x \leq 0,8$ для Ln^I = Gd до $x < (0,1 \div 0,2)$ для Ln^I = Yb зі зменшенням розміру атому Ln^I [9,12,19].

Дифрактограми фаз SrLa_{1-x}Ln^I_xScO₄ (Ln^I = Gd, Dy Yb) із ШПС виявилися аналогічними дифрактограмі незаміщеного скандату SrLnScO₄ і були проіндексовані в ромбічній сингонії у відповідності із установкою для сполук SrLnScO₄ з ШПС [13,41].

Таблиця 4.2.

Величини меж ізоморфного заміщення атомів РЗЕ в *A*-позиції ШПС скандатів A^{II}LnScO₄ по типу SrLa_{1-x}Ln^I_xScO₄ та граничні інтервали значень середніх кристалічних йонних радіусів атомів *A* – позиції ($\bar{R}_{A_{VIII}}$) [9,12,19].

Ln	Ln ^I	Заміщення атомів РЗЕ по типу SrLa _{1-x} Ln ^I _x ScO ₄	
		Інтервал значень x	Інтервал значень $\bar{R}_{A_{VIII}}$, нм
La	Gd	$0 \leq x \leq 0,8$	$0,1307 < \bar{R}_{A_{VIII}} \leq 0,1350$
	Dy	$0 \leq x < (0,4 \div 0,5)$	$(0,1317 \div 0,1323) < \bar{R}_{A_{VIII}} \leq 0,1350$
	Yb	$0 \leq x < (0,1 \div 0,2)$	$(0,1332 \div 0,1341) < \bar{R}_{A_{VIII}} \leq 0,1350$
			Для SrEuScO ₄ $\bar{R}_{A_{VIII}} = 0,1303$

Примітки. $\bar{R}_{A_{VIII}}$ – середній кристалічний йонний радіус атомів типу *A* (Sr, Ln, Ln^I) із координаційним числом VIII за Шенноном [42]; (\div) – визначений методом РФА інтервал значень x в якому знаходиться межа ізовалентного заміщення та відповідний йому інтервал значень $\bar{R}_{A_{VIII}}$.

Характер залежностей параметрів та об'ємів елементарних комірок фаз із ШПС складу $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$ від ступеня заміщення атомів лантану (рис. 4.2,) відповідає закону Вегарда, що дало підставу розглядати їх як обмежений ряд твердих розчинів.

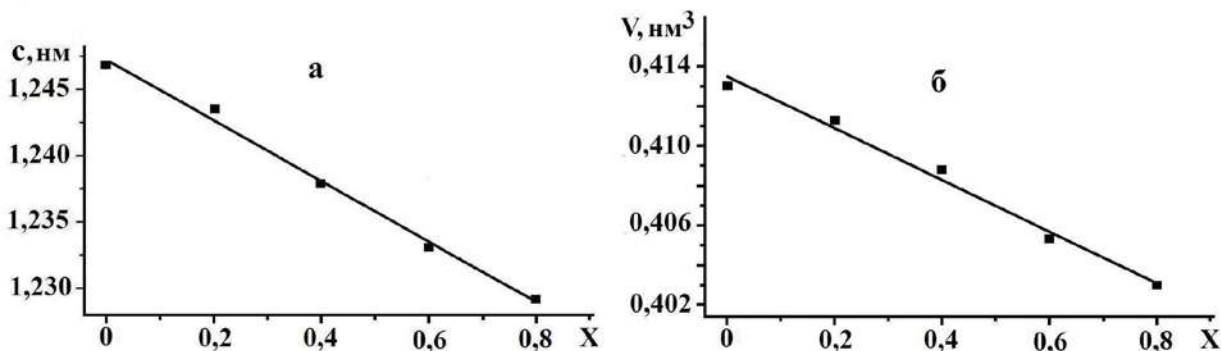


Рис. 4.2. Залежності параметру c (а) та об'єму (б) елементарних комірок фаз із ШПС $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$ від ступеня заміщення атомів La (значення x) [12,19].

Як показано в [13,41], морфотропний перехід ШПС у ряду одношарових скандатів $A^{\text{II}}\text{Ln}B^{\text{III}}\text{O}_4$ відбувається на SrGdScO_4 і однозначно залежить від розмірів атомів РЗЕ. У зв'язку з цим можна було чекати, що розміри областей фаз $A^{\text{II}}\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x B^{\text{III}}\text{O}_4$ із ШПС також будуть визначатися величинами йонних радіусів РЗЕ.

Дійсно, максимальні граничні значення величин x для фаз $A^{\text{II}}\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x B^{\text{III}}\text{O}_4$ із ШПС пропорційні величині $R_{\text{Ln}^{\text{I}}}$ і обернено пропорційні різниці в розмірах атомів Ln і Ln^{I} (табл. 4.2). Значення параметрів елементарних комірок фаз $A^{\text{II}}\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x B^{\text{III}}\text{O}_4$ із ШПС підкоряються закону Вегарда, що дає підстави розглядати їх як неперервний ряд твердих розчинів.

Аналіз одержаних даних про границі існування в системах $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{ScO}_4$ ($\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) фаз РП із ШПС показав, що мінімальні величини $\bar{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}$ для твердих розчинів $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{ScO}_4$ (0,131 – 0,133 нм) із ШПС наближаються до величини $\bar{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}$ для крайнього члена гомологічного ряду скандатів $A^{\text{II}}\text{Ln}B^{\text{III}}\text{O}_4$ із ШПС (SrEuScO_4) але не перекриваються з ним (табл. 4.2). Цей факт вказав на неможливість одержання індивідуальних сполук SrLnScO_4 ($\text{Ln} = \text{Gd} - \text{Lu}$)

оскільки для них величини $\bar{R}_{A_{\text{VIII}}}$ менші мінімально можливих значень для відповідних $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ із ШПС і підтверджує зроблений в [13,41] висновок, що сполука SrEuScO_4 є крайнім членом ряду скандатів $A^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{O}_4$.

В цілому, одержані дані про границі морфотропного переходу в гомологічних рядах скандатів SrLnScO_4 із ШПС [13,41] та фаз $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{ScO}_4$ із ШПС на їх основі [9,12,19] показали, що область їх існування визначається наступним необхідним геометричним критерієм:

$$0,1303 \leq \bar{R}_{A_{\text{VIII}}} \leq 0.1350 [13].$$

З одержаних умов існування фаз РП $\text{SrLn}_{1-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{ScO}_4$ із ШПС витікає також, що в системах $\text{SrLn}_{1-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{ScO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Eu}$, $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr} - \text{Eu}$) слід очікувати утворення неперервного ряду твердих розчинів із ШПС [13].

Системи $A^{\text{II}}\text{La}_{1-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{InO}_4$ ($A^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$, $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Nd}, \text{Sm}$)

В роботах [14-16] досліджені умови ізоморфного заміщення атомів РЗЕ в ШПС одношарових індатів $A^{\text{II}}\text{La}_{1-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{InO}_4$ ($A^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$, $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Nd}, \text{Sm}$).

Результати рентгенівського дослідження кристалічних продуктів термообробки шихти спільно закристалізованих нітратів Sr , La , Nd , Sm та In показали, що фази $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$ з ШПС існують при $0 \leq x \leq 0,8$ [14], а фази $\text{SrLa}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_4$ з ШПС при $0 \leq x \leq 0,4$ [15]. Подальше збільшення ступеня заміщення атомів лантану в одношарових індатах $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{InO}_4$ призводить до руйнування шаруватої структури і утворення другої фази зі структурою типу CaFe_2O_4 у оксигенооктаедричній B -позиції якої одночасно розташовані атоми Ln^{I} та In . Слід відзначити однофазність зразка складу SrNdInO_4 ($x = 1$) зі структурою типу CaFe_2O_4 .

Дифрактограми фаз $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{InO}_4$ ($\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Nd}, \text{Sm}$) з ШПС подібні до дифрактограми SrLaInO_4 , а індексування показало належність їх ШПС до ромбічної сингонії. Систематика погасань відбиттів (присутні відбиття: hkl – будь які, $0kl$ з $k = 2n$, $h0l$ з $l = 2n$, $hk0$ з $h = 2n$, $h00$, $0k0$, $00l$ з $h,k,l = 2n$)

вказує на належність ШПС $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}_x\text{InO}_4$ до центросиметричної просторової групи $Pbca$ [14,15].

Лінійний характер залежності об'ємів елементарних комірок фаз $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}_x\text{InO}_4$ ($\text{Ln}^I = \text{Nd}, \text{Sm}$) із ШПС від ступеня заміщення атомів лантану відповідає закону Вегарда, що дозволило авторам робіт [14,15] розглядати їх як обмежений ряд твердих розчинів.

Результати рентгенофазового аналізу кристалічних продуктів термообробки шихти спільно закристалізованих нітратів Ba, La, Nd та In показали, що фази $\text{BaLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$ з ШПС існують при $0 \leq x \leq 0,25$ [16,19]. В зразках $\text{BaLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$ з $x > 0,25$ з'являється фаза зі структурою перовськіту.

Проведені в роботі [16,19] структурні розрахунки засвідчили, що зразок $\text{BaLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$ з $x = 0,2$ містить дві поліморфні модифікації фази $\text{BaLa}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{InO}_4$ з шаруватою перовськітоподібною структурою: основну модифікацію з ромбічною сингонією (просторова група $Pbca$) і додаткову модифікацію з тетрагональною сингонією (просторова група $I4/mmm$).

Системи $\text{SrLnSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Eu}$)

Враховуючи, що основою ШПС є оксигенооктаедричний каркас атомів типу B , безсумнівний інтерес становило визначення можливості та меж заміщення атомів типу B у ШПС $\text{SrLnB}^{\text{III}}\text{O}_4$, яке в роботах [11,17] було проведено на прикладі систем $\text{SrLnSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Eu}$).

Результати аналізу фазового складу кристалічних продуктів термообробки шихти спільно закристалізованих нітратів Sr, Ln, Sc та In зі співвідношеннями $\text{Sr} : \text{Ln} : \text{Sc} : \text{In} = 1 : 1 : (1 - x) : x$ показали утворення неперервного ряду фаз $\text{SrLnSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ з одношаровою ШПС при $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$. В системах $\text{SrLnSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Eu}$) утворюються обмежена область фаз з одношаровою ШПС, а при перевищенні меж її існування відбувається поступове руйнування ШПС з утворенням області фаз зі структурою типу CaFe_2O_4 , у оксигенооктаедричній B -позиції якої одночасно розташовані атоми Ln, Sc та In, а її кількісний вміст зростає майже до 100% при $x = 1$.

Дифрактограми фаз $\text{SrLnSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ з ШПС подібні дифрактограмам відомих одношарових скандатів SrLnScO_4 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Eu}$) [41,43] та індатів SrLnInO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) [40]. Їх індексування показало належність ШПС фаз $\text{SrLnSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ до ромбічної сингонії.

Розміри області фаз з ШПС в системах $\text{SrLnSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ зменшуються зі зменшенням розміру атому рідкісноземельного металу від $0 \leq x \leq 1$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) до $0 \leq x \leq 0,85$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$) та до $0 \leq x \leq 0,3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$). Лінійний характер залежності об'ємів елементарних комірок фаз $\text{SrLnSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ із шаруватою перовськітоподібною структурою від ступеня заміщення атомів скандію (рис. 4.3) дозволяє віднести їх до твердих розчинів [11,17].

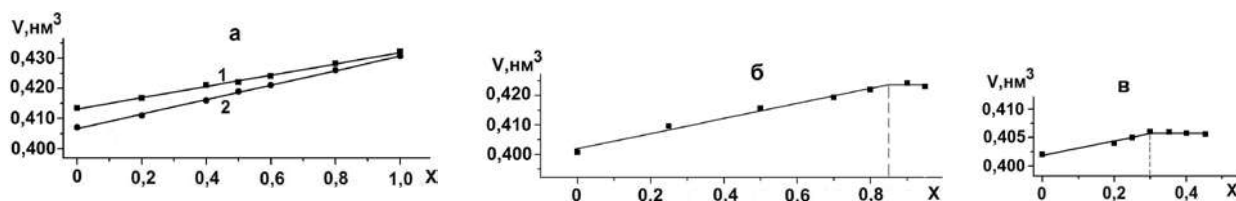


Рис. 4.3. Залежності об'єму ромбічних комірок фаз $\text{SrLnSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ від ступеня заміщення атомів Sc: а: 1 – $\text{Ln} = \text{La}$, 2 – $\text{Ln} = \text{Pr}$; б: $\text{Ln} = \text{Nd}$; в: $\text{Ln} = \text{Sm}$.

4.1.2 Ізовалентне заміщення атомів в двошаровій структурі $A^{\text{II}}\text{Ln}_2B^{\text{III}}_2\text{O}_7$.

Системи $A_{1-x}A^*_x\text{Ln}_2B^{\text{III}}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}, A^* = \text{Ca}, \text{Sr}, B^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$)

Рентгенографічні дослідження зразків систем $A_{1-x}A^*_x\text{Ln}_2B^{\text{III}}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}, A^* = \text{Ca}, \text{Sr}, B^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$) показало, що в цих системах утворюються два типи фазових областей: область фаз із ШПС та неодноразна область, яка утворюється при перевищенні межі заміщення і в більшості випадків складається із фази з ШПС та фази $\text{ABO}_{3-\delta}$ зі структурою дефектного перовскіту [9,18-22]. В таблиці 4.3 наведені величини меж ізовалентного заміщення для фаз із ШПС в досліджених системах типу $A_{1-x}A^*_x\text{Ln}_nB^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ які визначались із залежностей (a, b, c, V)_{сл.ком.} = $f(x)$ та (у випадку незначної зміни величин періодів кристалічної ґратки), за даними РФА.

Таблиця 4.3.

Області існування скандатів та індатів з двошаровою ШПС в системах



Система	x	Система	x
$Sr_{1-x}Ca_xLa_2Sc_2O_7$	$0 \leq x \leq 0,15$ [18,19]	$Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$	$0 \leq x \leq 0,75$ [9,19,20]
$Ba_{1-x}Ca_xLa_2Sc_2O_7$	$0 \leq x \leq 0,35$ [9,19]	$Ba_{1-x}Sr_xPr_2In_2O_7$	$0 \leq x \leq 0,5$ [9,19]
$Ba_{1-x}Ca_xLa_2In_2O_7$	$0 \leq x \leq 0,25$ [9,19]	$Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$	$0 \leq x \leq 0,2$ [19,21,22]

Як видно з наведених даних, більшість досліджених систем характеризуються відносно вузькими інтервалами ізовалентного заміщення атомів лужноземельних металів в ШПС сполук $ALn_2B^{III}_2O_7$ ($Me = Ba, Sr, B^{III} = Sc, In$). Як правило, максимальні значення x не перевищують 0,4 – 0,5, а найбільша область фаз із ШПС ($x = 0,75$) зафіксована в системі $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$.

Дифрактограми фаз $Sr_{1-x}Ca_xLa_2Sc_2O_7$ з ШПС виявились подібними до дифрактограми індивідуальної сполуки $SrLa_2Sc_2O_7$ (пр. гр. *Fmmm* [44]) [18,19]. Їх індексування показало належність ШПС $Sr_{1-x}Ca_xLa_2Sc_2O_7$ до орторомбічної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах $Sr_{1-x}Ca_xLa_2Sc_2O_7$ 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 таким просторовим групам: центросиметричній *Fmmm* та нецентросиметричним *Fmm2* і *F222*. Тест на генерацію сигналу другої оптичної гармоніки випромінювання Nd:YAG лазера показав, що інтенсивність сигналів $I_{2\omega}$ для фаз $Sr_{1-x}Ca_xLa_2Sc_2O_7$ з ШПС має той же порядок, що і для центросиметричного $SrLa_2Sc_2O_7$, що вказало на належність ШПС фаз $Sr_{1-x}Ca_xLa_2Sc_2O_7$ до центросиметричної просторової групи симетрії *Fmmm* [18,19].

Дифрактограми $Ba_{1-x}Ca_xLa_2Sc_2O_7$ аналогічні таким для незаміщеного тетрагонального $BaLa_2Sc_2O_7$ [45]. Систематика погасань відбиттів, а також незначна інтенсивність сигналу генерації другої оптичної гармоніки $Ba_{1-x}Ca_xLa_2Sc_2O_7$ вказали на належність їх ШПС до центросиметричної тетрагональної просторової групи *P4₂/mnm*. Величина параметра a тетрагональної ґратки ШПС $Ba_{1-x}Ca_xLa_2Sc_2O_7$ незначно змінюється зі збільшенням ступеня заміщення, а лінійний характер залежностей $(c, V) = f(x)$

(рис. 4.4) дав підстави вважати їх твердими ізоморфно заміщеними розчинами з двошаровою ШПС [19].

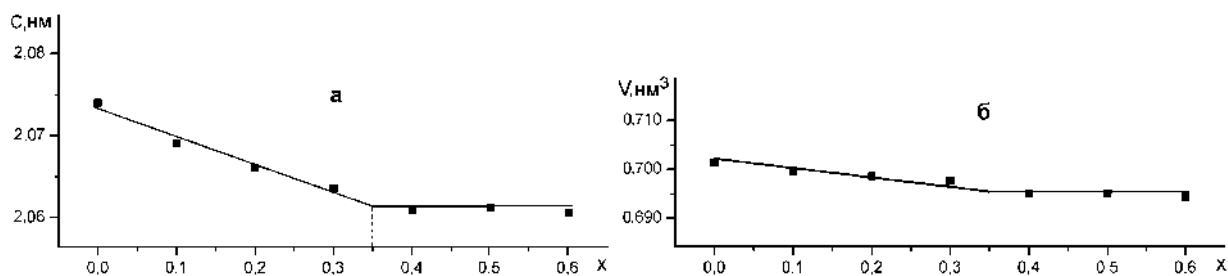


Рис. 4.4. Залежність параметру c (а) та об'єму елементарної комірки (б) ШПС фаз $Ba_{1-x}Ca_xLa_2Sc_2O_7$ від ступеня заміщення атомів барію (значення x). Для розрахунку параметру c та об'єму елементарної комірки використані відбиття з індексами hkl 220 та 11.11 [19].

Дифрактограми $Ba_{1-x}Ca_xLa_2In_2O_7$ ($0 \leq x \leq 0,25$) подібні до дифрактограми двошарового $BaNd_2In_2O_7$ [46], а їх індексування показало належність ШПС $Ba_{1-x}Ca_xLa_2In_2O_7$ ($x = 0,1$ і $0,2$) до тетрагональної сингонії. Характер погасань на дифрактограмах та дані нелінійної оптики вказали на належність ШПС $Ba_{1-x}Ca_xLa_2In_2O_7$ до центросиметричної просторової групи $P4_2/mnm$ [19].

Залежності періодів кристалічної ґратки та об'ємів елементарних комірок фаз $Ba_{1-x}Ca_xLa_2In_2O_7$ із двошаровою ШПС відповідають закону Vegarda (рис. 4.5), що вказало на те, що за своєю природою вони являються ізовалентно заміщеними твердими розчинами.

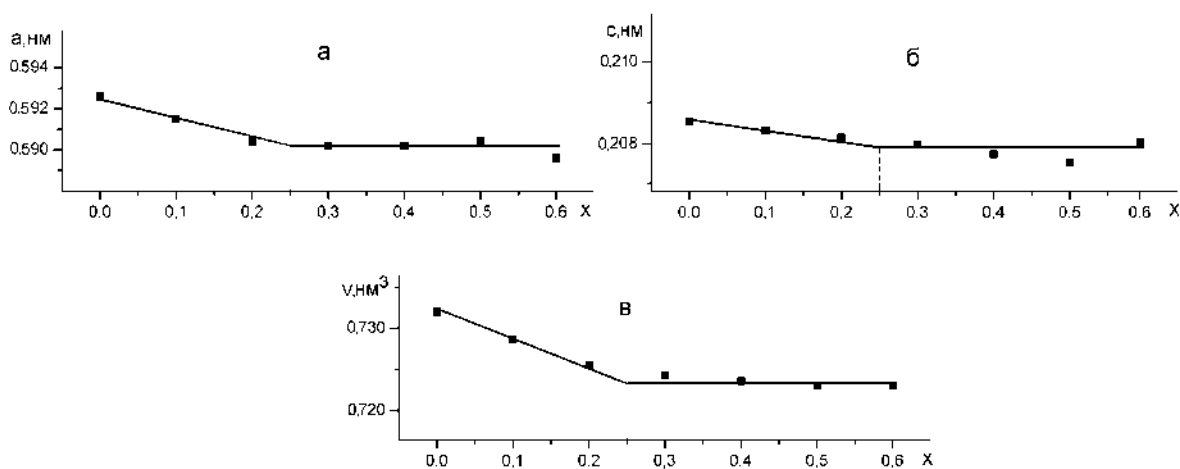


Рис. 4.5. Залежності параметрів a (а), c (б) та об'єму (в) елементарної комірки ШПС $Ba_{1-x}Ca_xLa_2In_2O_7$ від ступеня заміщення атомів барію (значення x) [19].

Дослідження меж ізовалентного заміщення атомів Ва на атоми Sr в ШПС $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ по типу $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ln}_2\text{In}_2\text{O}_7$ показало існування широкої ($0 \leq x \leq 0,75$) області фаз $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС (табл. 4.3) [9,19,20]

Дифрактограми $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ та $\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ подібні до дифрактограм $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ з двошаровою ШПС (пр. гр. $P4_2/mnm$ [46]) та $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $Fmmm$ [44]), а індексування дифрактограм показало належність ШПС $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ з великими ступенями заміщення ($x = 0,5$ та $0,7$) до ромбічної сингонії. Систематичні погасання відбиттів на їх дифрактограмах відповідають центросиметричній просторовій групі $Fmmm$ [19,20].

Дифрактограми зразків з невеликими ступенями заміщення атомів барію $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 0,2$) та $\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 0,35$), аналогічно дифрактограмі незаміщеного індату $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$, задовільно індексуються в тетрагональній сингонії (пр. гр. $P4_2/mnm$) [19,20]. Проте, подальші структурні розрахунки показали належність ШПС $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ та $\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ до ромбічної сингонії, а різниця в величинах періодів a і b її ШПС, очевидно, менша точності їх визначення (0,0003 нм) [20].

Одержані результати свідчать, що заміна атомів Ва на менші за розмірами атоми Sr в ШПС $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ по типу $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ призводить до пониження симетрії кристалічної ґратки ШПС: тетрагональна $P4_2/mnm \rightarrow$ ромбічна $Fmmm$ [19,20].

Зафіксований лінійний характер залежності об'ємів елементарних комірок $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС від ступеня заміщення атомів барію дозволяє розглядати ці фази як обмежений ряд твердих розчинів з ШПС (рис. 4.6) [19,20].

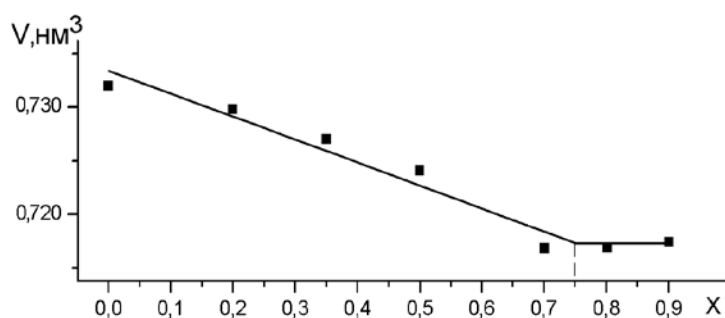


Рис. 4.6. Залежність об'єму елементарної комірки ШПС $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ від ступеня заміщення атомів Ва (значення x).

Згідно даних рентгенофазового аналізу полікристалічних зразків, одержаних термообробкою спільно закристалізованих солей із співвідношенням $Ba : Sr : Pr : In = (1 - x) : x : 2 : 2$ в цій системі існує обмежений ряд фаз із двошаровою тетрагональною (пр. гр. $P4_2/mnm$) ШПС, проте область їх існування ($0 \leq x \leq 0,5$) менша ніж в системі $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ [9, 19]. Оскільки зміни параметрів кристалічних ґраток фаз із ШПС в системі $Ba_{1-x}Sr_xPr_2In_2O_7$ близькі, визначення меж їх існування проведено за даними рентгенофазового аналізу.

До числа факторів, які суттєво впливають на властивості оксидних функціональних матеріалів, належить деформованість їх кристалічної структури. З точки зору величини розмірної невідповідності *A*- і *B*-підґраток ШПС одним із найбільш перспективних об'єктів є індат $BaNd_2In_2O_7$.

На відміну від двошарових фаз фаз $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$, в системі $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ область фаз з ШПС набагато вужча ($0 \leq x \leq 0,2$) [19-22]. Згідно [20] ймовірною причиною меншої ізоморфної ємності ШПС $BaNd_2In_2O_7$ порівняно з ШПС $BaLa_2In_2O_7$ є зростання розмірної невідповідності *A*- і *B*-підґраток ШПС $BaLn_2In_2O_7$ зі зменшенням розміру атому РЗЕ.

Дифрактограми $Ba_{0,9}Sr_{0,1}Nd_2In_2O_7$ і $Ba_{0,8}Sr_{0,2}Nd_2In_2O_7$ подібні до дифрактограми двошарового $BaNd_2In_2O_7$ [46], а їх індексування показало належність ШПС $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ ($x = 0,1$ і $0,2$) до тетрагональної сингонії.

Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах вказала на наступні можливі просторові групи: центросиметричну $P4_2/mnm$ або нецентросиметричні $P\bar{4}n2$ і $P4_2nm$. Тест на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання ІАГ:Nd лазеру показав, що відносна інтенсивність сигналу $I_{2\omega}$ для $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ з $x = 0,1$ і $0,2$ не перевищує $0,01 I_{2\omega}$ для нецентросиметричної сполуки $La_4Ti_4O_{14}$ із ШПС. Така величина $I_{2\omega}$ однозначно вказує на належність їх кристалічної структури до центросиметричної просторової групи $P4_2/mnm$ [19-22].

Лінійний характер залежності $V = f(x)$ для фаз $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ дозволяє розглядати їх як обмежений ряд твердих розчинів з ШПС (рис. 4.7) [19,20].

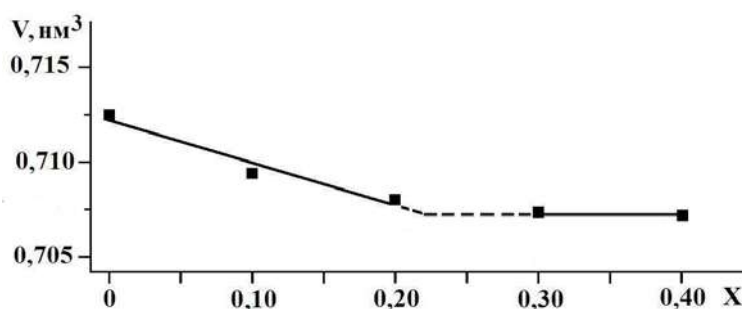


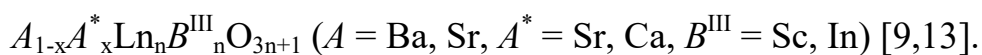
Рис. 4.7. Залежність об'єму елементарних комірок індатів $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ з ШПС від ступеня заміщення атомів Ba (значення x).

На підставі одержаних даних авторами робіт [9,13] були визначені необхідні критерії існування сполук та фаз типу $A_{1-x}A^*_xLn_nB^{III}_nO_{3n+1}$ ($A = Ba, Sr, A^* = Sr, Ca, B^{III} = Sc, In, n = 2$) з ШПС у вигляді геометричної умови (співвідношення \bar{R}_{AIX}/R_{BVI}) та відносної йонності зв'язку I_{AO} , (табл. 4.4). Остання розраховувалась як відношення середнього значення ступеня йонності зв'язку $A - O$ (i_{AO}) до суми середніх значень йонностей усіх зв'язків катіон – оксиген у даному кристалі: $I_{AO} = i_{AO}/(i_{AO} + i_{BO})$ і характеризує частку йонності зв'язку $A - O$ у системі всіх зв'язків сполук загального складу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$. Ступені йонності зв'язків i_{AO} і i_{BO} визначались зі співвідношення $i_{AO(BO)} = f(\Delta X_{A(B)}^K)$, де $\Delta X_{A(B)}^K = (X_O^K - X_{A(B)}^K)$ – різниця електронегативностей атомів оксигену та атомів типу A , або, відповідно атомів типу B , по шкалі кристалічних електронегативностей [47].

Одержані дані показали, що основним чинником, який визначає розміри області фаз з ШПС в системах типу $A_{1-x}A^*_xLn_nB^{III}_nO_{3n+1}$ ($A = Ba, Sr, A^* = Sr, Ca, B^{III} = Sc, In$) є геометричний (розмірний) фактор, в той час як значення відносної йонності зв'язку I_{AO} знаходяться у дуже вузькому інтервалі, або є сталими (табл. 4.4). Максимальні значення величин x для фаз $Ba_{1-x}Sr_xLn_2In_2O_7$ прямо пропорційні розміру атома Ln (табл. 4.4). Вірогідною причиною цього є, виявлений в [13] факт збільшення ступеня деформації міжблокових поліедрів $(A,Ln)O_9$ в ШПС $ALn_2B^{III}_2O_7$ при зменшенні розміру атомів Ln, що дестабілізує ШПС. Значна відмінність максимальних значень x для $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ (0,75) та $Ba_{1-x}Ca_xLa_2In_2O_7$ (0,25) також, очевидно, викликана збільшенням різниці у розмірах атомів лужноземельних металів.

Таблиця 4.4.

Критерії існування сполук та фаз з двошаровою ШПС складу



Двошарові скандати $A_{1-x}A^*_xLa_2Sc_2O_7$ ($A = Ba, Sr, A^* = Sr, Ca$)	Двошарові індати $Ba_{1-x}A^*_xLn_2In_2O_7$ ($A^* = Sr, Ca, Ln = La, Pr, Nd$)
$1,56 < \bar{R}_{A_{IX}} / R_{B_{VI}} \leq 1,63$ $I_{AO} = 0,518 - 0,519$	$1,48 < \bar{R}_{A_{IX}} / R_{B_{VI}} \leq 1,53$ $I_{AO} = 0,596$

Примітки: При розрахунку величини $\bar{R}_{A_{IX}} / R_{B_{VI}}$ враховані всі атоми типу A (A, A^*, Ln); при визначенні критеріїв враховано також існування необмеженого ($0 \leq x \leq 1$) ряду твердих розчинів в системі $Ba_{1-x}Sr_xLa_2Sc_2O_7$, в якій обидва вихідні компоненти є сполуками з ШПС; в роботі використана система кристалічних йонних радіусів Шеннона [42].

Інтервали співвідношень $\bar{R}_{A_{IX}} / R_{B_{VI}}$ для двошарових скандатів та індатів $A_{1-x}A^*_xLn_2B^{III}_2O_7$ виявилися дещо меншими, ніж у випадку відповідних одношарових $Me_{1-x}Me^*_xLnB^{III}O_4$ [13]. Це свідчить про зменшення стабільності ШПС $A_{1-x}A^*_xLn_nB^{III}_nO_{3n+1}$ при збільшенні числа шарів октаедрів в перовськітоподібному блоці і обумовлено, на думку [13], наближенням будови ШПС до тривимірної структури перовськіту.

Аналіз одержаних даних про умови існування ізовалентнозаміщених фаз типу $A_{1-x}A^*_xLn_2B^{III}_2O_7$ ($A = Ba, Sr, A^* = Sr, Ca, B^{III} = Sc, In$) (табл. 4.4) дозволив зробити певні прогнози щодо можливості синтезу деяких, досі не одержаних, сполук типу $ALn_2B^{III}_2O_7$. Зокрема, двошарові скандати та індати $CaLn_2B^{III}_2O_7$ очевидно не можуть існувати, оскільки навіть для гіпотетичних La-вмісних сполук $CaLa_2B^{III}_2O_7$ значення $\bar{R}_{A_{IX}} / R_{B_{VI}}$ (1,52 для $CaLa_2Sc_2O_7$ і 1,43 для $CaLa_2In_2O_7$) значно менше нижньої межі існування ШПС в відповідних системах $A_{1-x}A^*_xLn_2B^{III}_2O_7$ (табл. 4.4) [13].

В той же час наведені в таблиці 4.4 результати дали автору [13] підстави для припущення про можливість існування досі не одержаної сполуки $SrLa_2In_2O_7$ з двошаровою ШПС, оскільки для неї значення $\bar{R}_{A_{IX}} / R_{B_{VI}}$ (1,48)

задовольняє встановленим критеріям існування двошарових індатів типу $A_{1-x}A_x^*Ln_2In_2O_7$ (табл. 4.4). Слід відзначити, що для крайнього члену ряду двошарових скандатів $SrLn_2Sc_2O_7$ ($Ln = Tb$) значення $\bar{R}_{A_{IX}}/R_{B_{VI}}$ також складає 1,48 [44].

Системи $A^{II}Ln_{2-x}Ln_x^I B^{III}_2O_7$ ($A = Sr, Ba, Ln = La, Nd, Eu, Ln^I = Sm, Dy, Er, Lu, B^{III} = Sc, In$)

В роботах [9,19,23] було проведено дослідження умов ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в ШПС двошарових скандатів $SrLn_2Sc_2O_7$ по типу $SrLn_{2-x}Ln_x^I Sc_2O_7$. За об'єкти дослідження були вибрані системи типу $SrLn_{2-x}Ln_x^I Sc_2O_7$ ($Ln = La, Eu, Ln^I = Dy, Er, Lu$).

Рентгенофазовий аналіз одержаних зразків показав, що в досліджуваних системах утворюються такі типи фазових областей: область фаз $SrLn_{2-x}Ln_x^I Sc_2O_7$ із ШПС та неодноразна область, яка, в основному, складається з фаз із ШПС та фаз зі структурами типу перовськіту та пірохлору.

Дифрактограми $SrLn_{2-x}Ln_x^I Sc_2O_7$ ($Ln = La, Eu, Ln^I = Dy, Er, Lu$) із ШПС виявилися аналогічними дифрактограмам відповідних скандатів $SrLn_2Sc_2O_7$ і були проіндексовані в ромбічній сингонії у відповідності із установкою для сполук $SrLn_2Sc_2O_7$ [44]. Погасання, що спостерігаються на дифрактограмах фаз $SrLn_{2-x}Ln_x^I Sc_2O_7$ вказали на належність їх кристалічної структури до центросиметричної просторової групи $Fmmm$.

В таблиці 4.5 наведені величини меж ізоморфного заміщення та мінімальні значення $\bar{R}_{A_{VII}}$ для фаз $SrLn_{2-x}Ln_x^I Sc_2O_7$ із ШПС, які визначені за результатами рентгенофазового аналізу. На жаль уточнити величини меж заміщення із залежностей $V_{ел.ком.} = f(x)$ не вдалося, внаслідок недостатньо значної зміни величин періодів кристалічної ґратки, тому в таблиці 4.5 наведено не дискретне значення x , а інтервал значень x в якому знаходиться межа ізоморфного заміщення.

Таблиця 4.5.

Величини меж ізоморфного заміщення атомів в A -позиції ШПС скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ по типу $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Sc}_2\text{O}_7$ та граничні інтервали значень середніх кристалічних йонних радіусів атомів A – позиції $\bar{R}_{A_{\text{VIII}}}$.

Заміщення атомів РЗЕ по типу $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Sc}_2\text{O}_7$			
La	Dy [23]	$0 \leq x \leq 1,6$	$(0,126 \leq \bar{R}_{A_{\text{VIII}}} \leq 0,1333$
	Lu [13]	$0 \leq x < (0,3 \div 0,4)$	$(0,1309 \div 0,1315) < \bar{R}_{A_{\text{VIII}}} \leq 0,1333$
Eu	Dy [13]	$0 \leq x < (0,5 \div 0,6)$	$(0,1263 \div 0,1264) < \bar{R}_{A_{\text{VIII}}} \leq 0,1271$
	Er [13]	$0 \leq x < (0,4 \div 0,5)$	$(0,1260 \div 0,1262) < \bar{R}_{A_{\text{VIII}}} \leq 0,1271$
	Lu [13]	$0 \leq x < (0,3 \div 0,4)$	$(0,1259 \div 0,1262) < \bar{R}_{A_{\text{VIII}}} \leq 0,1271$
			Для $\text{SrTb}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ $\bar{R}_{A_{\text{VIII}}} = 0,1253$ [44]

Примітка: (\div) - інтервал значень x в якому знаходиться межа ізоморфного заміщення та відповідний йому інтервал значень $\bar{R}_{A_{\text{VIII}}}$.

Згідно [44], морфотропний перехід ШПС у ряду скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ відбувається на $\text{SrDy}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ і беззаперечно залежить від розмірів атомів РЗЕ. Тому можна було чекати, що розміри областей фаз $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Sc}_2\text{O}_7$ із ШПС також будуть визначатися величинами йонних радіусів РЗЕ.

Дійсно, максимальні граничні значення величин x для фаз $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Sc}_2\text{O}_7$ із ШПС пропорційні величині $R_{\text{Ln}^{\text{I}}}$ і обернено пропорційні різниці в розмірах атомів Ln і Ln^{I} (табл. 4.5). Значення параметрів елементарних комірок фаз $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Sc}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Eu, Ln^{I} = Dy, Er, Lu) із ШПС підкоряються закону Вегарда, що дало підстави розглядати їх як неперервний ряд твердих розчинів [13,23].

Вірогідною причиною обмеженості твердих розчинів $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ при величинах ΔR ($\text{Ln} - \text{Ln}^{\text{I}}$) $\ll 15\%$ і близьких інших характеристиках (природа хімічного зв'язку, потенціал йонізації, поляризаційні властивості) атомів Ln і Ln^{I} є, очевидно, структурний фактор, зокрема, як встановлено в [48], досить значне збільшення ступені деформації міжблокових поліедрів MeO_9 в ШПС $A^{\text{II}}\text{Ln}_n\text{B}_n^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ при зменшенні розміру атомів РЗЕ.

Аналіз одержаних даних про границі існування в системах $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ln}^{\text{I}} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$) фаз РП із ШПС показав, що мінімальні величини $\bar{R}_{A_{\text{VIII}}}$ для твердих розчинів $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Sc}_2\text{O}_7$ (0,126 нм) із ШПС наближаються до величин $\bar{R}_{A_{\text{VIII}}}$ для крайніх членів відповідних гомологічних рядів скандатів РП із ШПС ($\text{SrTb}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$) але не перекриваються з ними (табл. 4.5). На думку автора [13] цей факт вказує на неможливість одержання індивідуальних сполук $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Lu}$) оскільки для них величини співвідношення $\bar{R}_{A_{\text{VIII}}}$ менші мінімально можливих значень для відповідних $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ із ШПС і підтверджує зроблений в [44] висновок, що сполука $\text{SrTb}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ є крайнім членом ряду скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$.

В цілому, одержані дані про границі морфотропного переходу в гомологічних рядах скандатів РП $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із ШПС та фаз із ШПС на їх основі показали, що область їх існування є досить широкою і визначається слідуючим необхідним геометричним критерієм:

$$0,1253 \leq \bar{R}_{A_{\text{VIII}}} \leq 0,1333 \quad (n = 2) [13].$$

($\bar{R}_{A_{\text{VIII}}}$ - середній кристалічний йонний радіус атомів типу A ($\text{Sr}, \text{Ln}, \text{Ln}^{\text{I}}$) із координаційним числом VIII за Шенноном [42]). Одержані авторами [13] значення геометричних критеріїв існування $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Sc}_2\text{O}_7$ дали їм підстави для припущення про утворення неперервного ряду твердих розчинів із ШПС в системах $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}, \text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr} - \text{Tb}$).

Набір відбиттів на дифрактограмах фаз $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з $0 < x \leq 1,0$ аналогічний такому на дифрактограмах незаміщеного скандату $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ з ШПС [45] і добре індексується в тетрагональній сингонії [24,25].

Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах фаз $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з ШПС (присутні відбиття з $hkl, hk0$ - будь-якими, $0kl$ із $k + l = 2n$, $0k0$ із $k = 2n$, $00l$ із $l = 2n$) відповідає центросиметричній просторовій групі $P4_2/mnt$ та нецентросиметричним просторовим групам $P4_2nt$ і $P\bar{4}n2$. Тест на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання полікристалічними зразками показав, що відносна інтенсивність сигналу $I_{2\omega}$ для $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з

ШПС не перевищує $0,01 I_{2\omega}$ для $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ із нецентросиметричною ШПС. Така дуже низька інтенсивність сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання дозволила авторам [24,25] однозначно віднести ШПС фаз $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з $0 < x \leq 1,0$ до центросиметричної просторової групи $P4_2/mnm$, яка притаманна і незаміщеному $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [45].

Характер зміни параметрів та об'ємів елементарних комірок фаз із ШПС складу $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ від ступеня заміщення атомів La (рис. 4.8) відповідає закону Вегарда, що дало підставу розглядати їх як обмежений ряд твердих розчинів з ШПС.

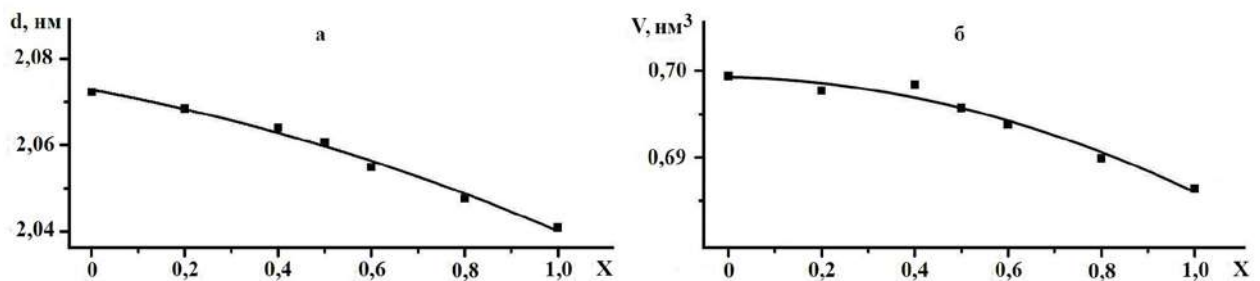


Рис. 4.8. Залежності параметру c (а) та об'єму (б) елементарних комірок фаз із ШПС складу $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ від ступеня заміщення атомів лантану (значення x) [25].

Поява фази зі структурою перовськіту в зразках $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з $x > 1$ дало підстави авторам [24,25] для обґрунтованого припущення, що механізм руйнування ШПС при перевищенні межі ізовалентного заміщення атомів лантану включає з'єднання суміжних двошарових двовимірних перовськітоподібних блоків з октаедрів BO_6 , в результаті чого відбувається утворення тривимірної оксигенооктаедричної структури типу перовськіту.

Співставлення меж ізовалентного заміщення атомів лантану на атоми диспрозю в ШПС $A^{\text{II}}\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($A^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$) показало, що область існування фаз з ШПС в роботі системі $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($0 < x \leq 1,0$) [24] суттєво менша такої в системі $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($0 < x \leq 1,6$) [23]. Величина ізоморфної ємності є одним із факторів на підставі яких можна робити припущення про стабільність структури, тому це дало підставу [24] для висновку про суттєво меншу стабільність ШПС $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ порівняно з ШПС $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$.

Причиною меншої стабільності (значно меншої ізоморфної ємності) ШПС $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ порівняно з ШПС $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ є, очевидно, відмінності в характері розподілу атомів в *A*-позиції їх ШПС. Згідно [45] в ШПС $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ має місце „жорсткий” повністю впорядкований розподіл атомів La тільки на межі перовськітоподібних блоків в поліедрах LaO_9 , а великих атомів Ba лише в поліедрах BaO_{12} усередині блоків. В той же час ШПС $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ значно більш „гнучкіша” і допускає розташування атомів Sr як на межі двошарових перовськітоподібних блоків, так і у кубооктаедричних пустотах блоків [23].

Результати рентгенофазового аналізу термооброблених зразків спільно закристалізованих солей показали, що фази $\text{BaLn}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) [19,26,27] з ШПС існують в інтервалі значень $0 \leq x \leq 1,8$. При подальшому зростанні ступеня заміщення атомів Nd на атоми Sm в двошарових індатах $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ починається руйнування ШПС з утворенням фази $(\text{Sm},\text{Nd})\text{InO}_3$ зі структурою ромбічного перовськіту та фази $\text{Ba}(\text{Ln},\text{In})\text{O}_4$ зі структурою типу CaFe_2O_4 , у *B*-позиції якої одночасно розташовані атоми Ln та In [27].

Мікрофотографії SEM показали, що механічно диспергована кераміка $\text{BaLa}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ складається з частинок неправильної форми діаметром до 10 мкм з гладкою поверхнею (рис. 4.9). Відповідні карти EDS, що показують розподіл елементів, виявили однорідний склад частинок $\text{BaLa}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1,8$) (рис. 4.9) [26].

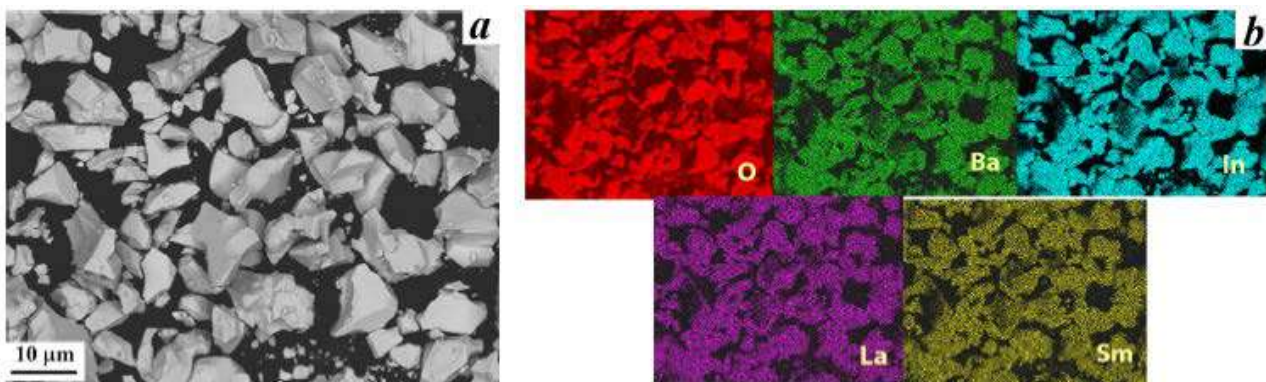


Рис. 4.9. SEM мікрофотографії порошкової кераміки $\text{BaLa}_{0,5}\text{Sm}_{1,5}\text{In}_2\text{O}_7$: x1000 (a); відповідні карти EDS, що показують розподіл елемента (b) [26].

Дифрактограми індатів $\text{BaLn}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) [26,27] з ШПС подібні до дифрактограми двошарового $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ [46], а індексування показало належність їх кристалічної структури до тетрагональної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах $\text{BaLn}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС та результати тесту на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання однозначно свідчать про належність ШПС фаз $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ (як і вихідної сполуки $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$) до центросиметричної просторової групи $P4_2/mnm$ [19,26,27].

Пропорційний характер залежностей періодів та об'ємів елементарних комірок фаз $\text{BaLn}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС від ступеня заміщення атомів La (рис. 4.10 та 4.11) дозволив віднести їх до обмеженого ряду твердих розчинів.

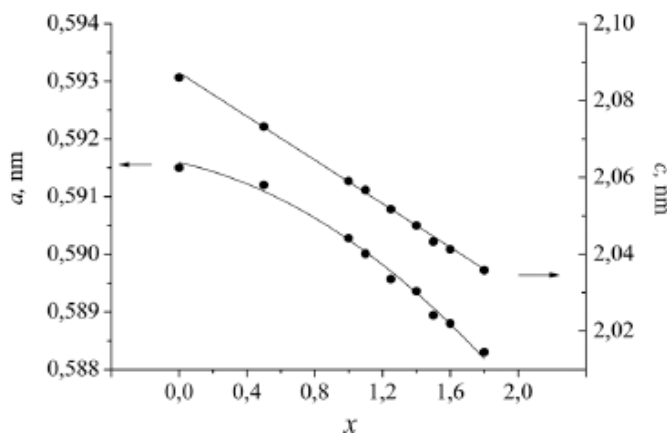


Рисунок 4.10. Залежності параметрів комірки фаз $\text{BaLa}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ від ступеня заміщення атомів La (x) [26].

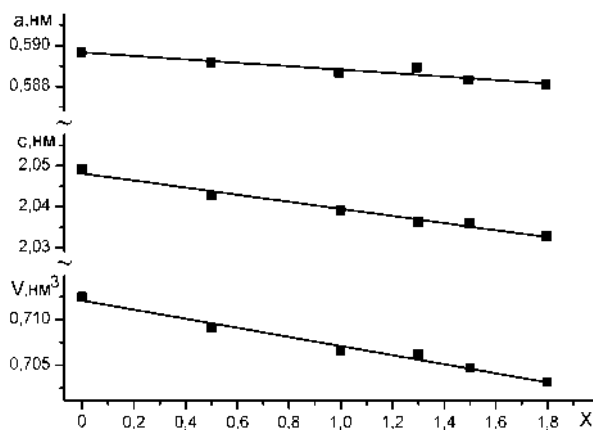


Рисунок 4.11. Залежності параметрів і об'ємів елементарних комірок фаз складу $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ від ступеня заміщення атомів Nd (значення x) [27].

Системи $A^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$)

Ефективним засобом впливу на кристалічну будову та структурно залежні властивості оксидних сполук є ізоморфні заміщення атомів в їх структурі. Оскільки основою ШПС сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ є

оксигенооктаедричний каркас атомів типу *B*, безумовний інтерес становило визначення можливості і меж заміщення атомів типу *B* у їх двошаровій ШПС, що і було метою робіт [28-31].

Результати рентгенофазового аналізу кристалічних продуктів термообробки спільно закристалізованих нітратів Sr, La, Sc та In показали, що розмір області фаз $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ з ШПС становить $0 \leq x \leq 0,4$. При $x \geq 0,5$ зразки валового складу $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ не однофазні, причому в інтервалі значень $x = 0,8 - 2,0$ домінує фаза на основі ромбічного LaInO_3 (табл. 4.6) [28].

Дифрактограми $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ з ШПС подібні дифрактограмам двошарових $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ з ШПС ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$) [44], а їх індексування показало належність ШПС $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ до ромбічної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах (присутні відбиття hkl з $h + k = 2n$, $h + l = 2n$, $k + l = 2n$, $0kl$ з $k + l = 2n$, $h0l$ з $h + l = 2n$, $hk0$ з $h + k = 2n$, $h00$, $0k0$, $00l$ з $h, k, l = 2n$) відповідала центросиметричній просторовій групі *Fmmm* та нецентросиметричним *Fmm2* і *F222*. Результати тесту на генерацію сигналу другої оптичної гармоніки лазерного випромінювання показали, що інтенсивність сигналів $I_{2\omega}$ для фаз $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ має той же порядок, що і для центросиметричного $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$. Це дало підставу для однозначного висновку про належність кристалічної структури фаз $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ до центросиметричної просторової групи симетрії *Fmmm* [28]. Лінійний характер залежності $V = f(x)$ для фаз $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ з ШПС (рис. 4.12) вказав, що за своєю природою вони належать до обмеженого ряду твердих розчинів [28].

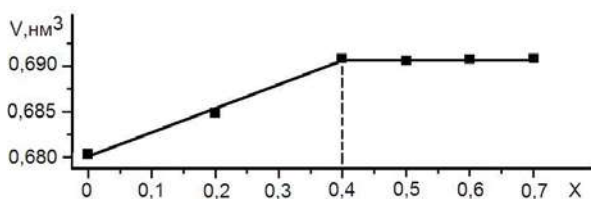


Рис. 4.12. Залежність об'єму елементарної комірки фаз $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ з ШПС від ступеня заміщення атомів Sc (значення x) [28].

Результати рентгенофазового аналізу одержаних термообробкою спільно закристалізованих солей зразків валового складу $\text{BaLn}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ показали

утворення в досліджуваних системах як неперервних ($L_n = L_a - Nd$), так і обмежених ($L_n = S_m - Gd$) рядів фаз із двошаровою перовськітоподібною структурою (табл. 4.6) [29,31].

Таблиця 4.6.

Протяжність рядів двошарових скандатоіндатів РП типу $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$ та відповідні значення середніх кристалічних йонних радіусів атомів B – позиції (\bar{R}_{BVI}) і співвідношення R_{LnIX}/\bar{R}_{BVI} для фаз із ШПС [28,29,31].

BaLn ₂ Sc _{2-x} In _x O ₇			
Ln	Інтервал значень x	\bar{R}_{BVI} , нм	R_{LnIX}/\bar{R}_{BVI}
La	$0 \leq x \leq 2$	$0,0885 \leq \bar{R}_{BVI} \leq 0,094$	$1,442 \leq R_{LnIX}/\bar{R}_{BVI} \leq 1,532$
Pr	$0 \leq x \leq 2$	$0,0885 \leq \bar{R}_{BVI} \leq 0,094$	$1,403 \leq R_{LnIX}/\bar{R}_{BVI} \leq 1,490$
Nd	$0 \leq x \leq 2$	$0,0885 \leq \bar{R}_{BVI} \leq 0,094$	$1,386 \leq R_{LnIX}/\bar{R}_{BVI} \leq 1,472$
Sm	$0 \leq x < (1,8 \div 1,9)$	$0,0885 \leq \bar{R}_{BVI} < (0,0935 \div 0,0937)$	$(1,357 \div 1,361) \leq R_{LnIX}/\bar{R}_{BVI} < 1,437$
Eu	$0 \leq x < (1,3 \div 1,4)$	$0,0885 \leq \bar{R}_{BVI} < (0,0921 \div 0,0924)$	$(1,364 \div 1,368) \leq R_{LnIX}/\bar{R}_{BVI} < 1,424$
Gd	$0 \leq x < (0,6 \div 0,7)$	$0,0885 \leq \bar{R}_{BVI} < (0,0902 \div 0,0904)$	$(1,379 \div 1,382) \leq R_{LnIX}/\bar{R}_{BVI} < 1,409$
SrLn ₂ Sc _{2-x} In _x O ₇			
La	$0 \leq x < (0,4 \div 0,5)$	$0,0885 \leq \bar{R}_{BVI} \leq 0,0896 \div 0,0899$	$1,508 \div 1,513 \leq R_{LaIX}/\bar{R}_{BVI} \leq 1,532$

Примітки.(÷) - інтервал значень x в якому по даним РФА знаходиться межа ізоморфного заміщення. В роботі використана система кристалічних йонних радіусів [42].

Індексування дифрактограм шаруватих фаз BaLn₂Sc_{2-x}In_xO₇ показало належність їх кристалічних структур до тетрагональної сингонії. Аналіз систематичних погасань відбиттів на дифрактограмах BaLn₂Sc_{2-x}In_xO₇, а також належність структур BaLn₂Sc₂O₇ та BaLn₂In₂O₇ до центросиметричної просторової групи $P4_2/mnm$ [45, 46] дозволив вибрати для шаруватої структури фаз BaLn₂Sc_{2-x}In_xO₇ просторову групу $P4_2/mnm$.

Хід залежностей періодів кристалічної ґратки та об'ємів елементарних комірок двошарових фаз BaLn₂Sc_{2-x}In_xO₇ від ступеня заміщення атомів скандію в B -позиції їх шаруватої структури відповідає закону Вегарда (рис. 4.13), що дозволяє розглядати їх як ряди твердих розчинів.

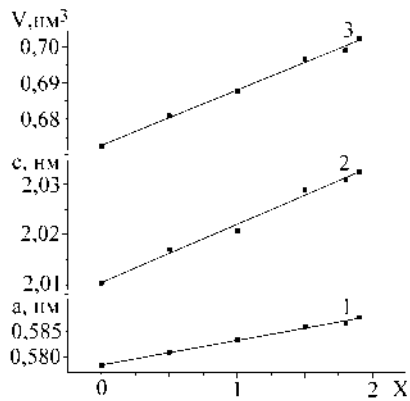


Рис. 4.13. Залежності періодів a (1), c (2) та об'єму (3) кристалічної ґратки фаз $\text{BaSm}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ із ШПС від складу (значення x) [29].

При руйнуванні двошарової ШПС фаз $\text{BaLn}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Gd}$) відбувається утворення фази типу $\text{Ln}(\text{In},\text{Sc})\text{O}_3$ зі структурою ромбічно деформованого перовськіту та фази $\text{BaLn}(\text{In},\text{Sc})\text{O}_4$ зі структурою типу CaFe_2O_4 , а кінцевими продуктами повного заміщення атомів скандію на атоми індію в двошаровій ШПС $\text{BaLn}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Gd}$) є, відповідно, ромбічний перовскіт LnInO_3 та BaLnInO_4 (структурний тип CaFe_2O_4) [29].

Область існування двошарової ШПС в системі $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ (табл. 4.6) виявилася обмеженою і набагато вузкою ніж в аналогічній барійвмісній системі [29]. Вірогідною причиною цього є геометричний фактор (зменшення відповідності розмірів йона Sr^{2+} розмірам кубооктаедричних пустот перовскітоподібного блоку при входженні в нього великих йонів In^{3+}), який також унеможлиблює існування двошарових Sr-вмісних індатів $\text{SrLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ [13].

Як показано в роботах [44-46], морфотропний перехід ШПС у рядах двошарових сполук типу $A^{\text{II}}\text{Ln}_2B_2^{\text{III}}\text{O}_7$ відбувається на $\text{BaTb}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$, $\text{BaSm}_2\text{In}_2\text{O}_7$ та на $\text{SrDy}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$, відповідно, і однозначно залежить від розмірів атомів РЗЕ. У зв'язку з цим автори [29] припустили, що протяжність областей скандатоіндатів $A^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ також буде в основному визначатися розмірами атомів в їх ШПС.

Дійсно, максимальний ступінь заміщення атомів Sc в обмежених твердих розчинах $\text{BaLn}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Gd}$) із шаруватою структурою визначається співвідношенням йонних радіусів атому РЗЕ і середнього йонного радіусу атомів B – позиції. Він зменшується з ростом порядкового номеру Ln, а

мінімальні значення співвідношення R_{LnIX}/\bar{R}_{BVI} для шаруватих фаз $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$ дуже близькі і лежать в інтервалі 1,36 – 1,38 (табл. 4.6).

Враховуючи близькість більшості основних характеристик (природа хімічного зв'язку, потенціал йонізації, поляризаційні властивості) атомів РЗЕ, автори [29] припустили, що однією із найбільш вірогідних структурних причин обмеженості твердих розчинів $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$ ($Ln = Sm - Gd$) є, очевидно, наростаюча зі зменшенням розміру атому РЗЕ та збільшенням вмісту великих атомів індію невідповідність розмірів поліедрів LnO_9 та InO_6 .

Особливості структури типу $CaFe_2O_4$ (AB_2O_4) (наявність тривимірного каркасу утвореного подвійними рутилоподібними ланцюжками з октаедрів BO_6 , в каналах якого розміщені великі йони типу A [49]), а також наявність сполук $BaLn_2O_4$ ($Ln = La - Er$) зі структурою типу $CaFe_2O_4$ дали підстави аторам [29] для твердження, що ще однією із основних причин руйнування ШПС в скандатоіндатах $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$ є, очевидно, поступове наближення розміру йону Ln^{3+} до розмірів йонів In^{3+} та Sc^{3+} (для пари $Sm - In \Delta R = 17\%$), в результаті чого стає можливим їх ізоморфна сумісність в оксигенооктаедричних B -позиціях структури типу $CaFe_2O_4$. Це заважає утворенню ШПС і приводить до утворення (починаючи з $Ln = Sm$) фаз складу $BaSm(In,Sc)O_4$ зі структурою типу $CaFe_2O_4$.

Більші за Sm^{3+} йони РЗЕ не можуть знаходитись разом із йонами In^{3+} та Sc^{3+} у B – позиціях структури типу $CaFe_2O_4$, тому при $Ln = La, Pr, Nd$ замість фаз $BaLn(In,Sc)O_4$ (AB_2O_4) утворюються неперервні ряди фаз $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$ із ШПС, в якій катіони La^{3+} , Pr^{3+} та Nd^{3+} розміщуються виключно у позиціях типу A (поліедр LnO_9).

Отримані в роботі [29] дані про положення границь морфотропних переходів в гомологічних рядах двошарових скандатоіндатів Руддлессена – Поппера типу $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$ дали змогу її авторам вперше визначити необхідні геометричні критерії існування скандатоіндатів $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$ із ШПС у вигляді наступних співвідношень:

$$(1.36 \div 1,38) \leq R_{Ln_{IX}} / \bar{R}_{B_{VI}} \leq 1,532 (A^{II} = Ba),$$

$$(1.508 \div 1,513) \leq R_{Ln_{IX}} / \bar{R}_{B_{VI}} \leq 1,532 (A^{II} = Sr),$$

де $R_{Ln_{IX}}$ – кристалічний йонний радіус атомів типів РЗЕ із координаційним числом 9, $\bar{R}_{B_{VI}}$ – середній кристалічний йонний радіус атомів скандію та індію в B – позиції ШПС з координаційним числом 6.

Одержані в [29] результати вказали на неможливість одержання індивідуальних індатів $BaLn_2In_2O_7$ при ($Ln = Sm - Lu$), оскільки для них величини співвідношень $R_{Ln_{IX}} / \bar{R}_{B_{VI}}$ менше найменших можливих значень $R_{Ln_{IX}} / \bar{R}_{B_{VI}}$ для $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$ (1,36 – 1,38). Слід відзначити, що вищезазначені геометричні критерії існування $A^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$ є необхідними, але недостатніми, оскільки декілька зразків загального складу $A^{II}Ln_nB^{III}_nO_{3n+1}$, які їм задовольняють, є неодноразними.

4.2 Гетеровалентне заміщення атомів у шаруватій структурі $A^{II}Ln_nB^{III}_nO_{3n+1}$.

Особливості будови шаруватої перовськітоподібної структури оксидних сполук загального складу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ (наявність двовимірних блоків структури типу перовськіту товщиною в n шарів октаедрів BO_6 , які розділені шаром поліедрів AO_9) обумовлюють наявність у них комплексу властивостей, які представляють інтерес для сучасної техніки [1-7].

Серед сполук сімейства $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ значний інтерес становлять сполуки з різнотипними атомами в еквівалентних позиціях ШПС та суттєвою розмірною невідповідністю A - і B -підґраток їх ШПС, оскільки властивості оксидних функціональних матеріалів в значній мірі обумовлені деформацією їх кристалічної структури - октаедрів BO_6 та поліедрів AO_9 і AO_{12} . Введення в еквівалентні позиції ШПС різнотипних (як за розміром, так і за електронною будовою) атомів є одним із шляхів регулювання їх властивостей.

4.2.1 Гетеровалентне заміщення атомів в одношаровій структурі

$A^{II}LnB^{III}O_4$.

Метою проведених у роботах [11,32-34] досліджень являлося встановлення можливості і меж гетеровалентного заміщення атомів A - і B -позицій в одношаровій ШПС титанату та станату стронцію $Sr_2B^{IV}O_4$ ($B^{IV} = Ti, Sn$) по типу $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}B^{III}_xO_4$ ($B^{IV} = Ti, Sn, B^{III} = Sc, In$).

Синтез гетеровалентнозаміщених зразків складу $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}B^{III}_xO_4$ ($Ln = La - Tb, B^{III} = Sc, In, B^{IV} = Ti, Sn$) проводився за керамічною технологією (двостадійна термообробка при 1570 К ($\tau = 3 + 3$ години) з проміжною перешихтовкою) з використанням попередньо одержаних прекурсорів $Sr_2B^{IV}O_4$ та $SrLnB^{III}O_4$ [11,32-34].

Синтез $Sr_{2-x}Ln_xTi_{1-x}B^{III}_xO_4$ ($Ln = La - Tb, B^{III} = Sc, In$)

Результати рентгенофазового аналізу Ti -вмісних зразків показав, що в частині систем існує необмежена область фаз $Sr_{2-x}Ln_xTi_{1-x}B^{III}_xO_4$ із одношаровою ШПС, яка для титанатоскандатів $Sr_{2-x}Ln_xTi_{1-x}Sc_xO_4$ реалізується при $Ln = La - Eu$, а для титанатоіндатів $Sr_{2-x}Ln_xTi_{1-x}In_xO_4$ при $Ln = La - Pr$. Слід відзначити, що термооброблені при 1570 К зразки зазначених титанатоскандатів містили незначну (до 5%) домішку неідентифікованих фаз(и) [11,32,34]. Підвищення температури термообробки до 1670 К дещо зменшувало вміст домішок, проте для повного їх видалення очевидно потрібні температури значно вищі 1670 К.

В системах $Sr_{2-x}Ln_xTi_{1-x}Sc_xO_4$ ($Ln = Gd, Tb$) зафіксовано утворення області фаз з одношаровою ШПС ($x = 0,2$ та $0,4$) та неодноразової області ($x \geq 0,5$), яка складалася із фази на основі $SrLn_2Sc_2O_7$ з двошаровою ШПС та фази зі структурою типу перовськіту. В індійвмісних системах $Sr_{2-x}Ln_xTi_{1-x}In_xO_4$ ($Ln = Nd, Sm, Eu$) фази з одношаровою ШПС утворюються при $x \leq 0,6$ ($Ln = Nd$), $x = 0,2$ і $0,4$ ($Ln = Sm$), а також при $x = 0,2$ ($Ln = Eu$). При більших ступенях гетеровалентного заміщення в системах $Sr_{2-x}Ln_xTi_{1-x}In_xO_4$ ($Ln = Nd, Sm, Eu$)

утворюється неодноразна область, яка містить фазу на основі одношарового Sr_2TiO_4 та фазу на основі SrLnInO_4 зі структурою типу CaFe_2O_4 [11,32,34].

Відбиття одношарових титанатоскандатів $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Eu}$) з $x = 0, 0,2, 0,4$ та $0,6$ задовільно індексуються в тетрагональній (пр. гр. $I4/mmm$) сингонії. На дифрактограмах зразків $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Eu}$) з $x = 0,8$ та $1,0$ зафіксовано розщеплення відбиттів, яке вказує на пониження симетрії до ромбічної. Систематика погасань відбиттів (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 $h, k, l = 2n$) на цих дифрактограмах відповідає центросиметричній просторовій групі $Fmmm$ та нецентросиметричним $Fmm2$ і $F222$.

Дифрактограми титанатоіндатів $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ з одношаровою ШПС з $x = 0,2$ та $0,4$ аналогічні таким для Sr_2TiO_4 і задовільно індексуються в тетрагональній (пр. гр. $I4/mmm$) сингонії. На дифрактограмах зразків $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ з ШПС та $x = 0,5 - 1,0$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Pr}$) та $x = 0,5$ і $0,6$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$) зафіксовано розщеплення відбиттів, яке вказує на пониження симетрії до ромбічної. Систематика погасань відбиттів (присутні відбиття з hkl – будь якими, $0kl$ з $k = 2n$, $h0l$ з $l = 2n$, $hk0$ з $h = 2n$, $h00$, $0k0$, $00l$ з $h, k, l = 2n$) на них відповідає просторовій групі $Pbca$ [11,32,34].

Враховуючи пониження симетрії (тетрагональна \rightarrow ромбічна) кристалічної ґратки ізоморфно заміщених фаз $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x}\text{B}^{\text{III}}_x\text{O}_4$ при великих ступенях заміщення атомів титану, при побудові залежностей $V_{\text{ел.ком.}} = f(x)$ була використана приведена тетрагональна комірка, яка зв'язана із ромбічною коміркою наступними співвідношеннями: $a_{\text{T}} = (a_{\text{p}} + b_{\text{p}})/2\sqrt{2}$, $c_{\text{T}} = c_{\text{p}}$. Як видно з рис. 4.14, 4.15 залежності об'ємів приведених тетрагональних комірок фаз $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{B}^{\text{IV}}_{1-x}\text{B}^{\text{III}}_x\text{O}_4$ з одношаровою ШПС від ступеня заміщення атомів стронцію та титану (значення x) мають лінійний, прямо пропорційний характер, що дозволило зробити висновок, що за своєю природою вони належать до твердих розчинів з гетеровалентним заміщенням атомів в A - і B -позиціях їх шаруватої перовськітоподібної структури.

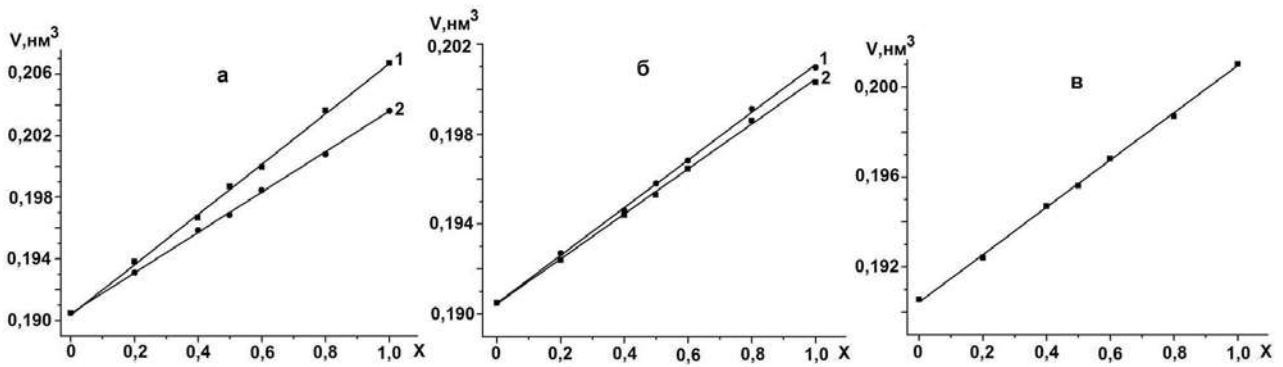


Рис. 4.14. Залежності об'єму приведених елементарних тетрагональних комірок фаз $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ від ступеня заміщення атомів стронцію: а: 1 – $\text{Ln} = \text{La}$, 2 – $\text{Ln} = \text{Pr}$; б: 1 – $\text{Ln} = \text{Nd}$, 2 – $\text{Ln} = \text{Sm}$; в: $\text{Ln} = \text{Eu}$ [11,32].

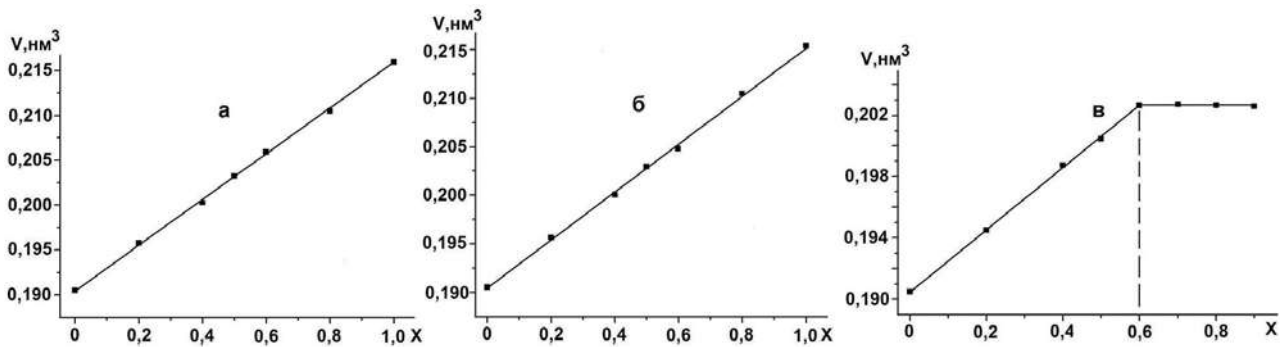


Рис. 4.15. Залежності об'єму приведених елементарних тетрагональних комірок фаз $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ від ступеня заміщення атомів стронцію: а: $\text{Ln} = \text{La}$; б: $\text{Ln} = \text{Pr}$; в: $\text{Ln} = \text{Nd}$ [11,32].

Синтез $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{1-x}\text{B}^{\text{III}}_x\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$)

Результати рентгенофазового аналізу продуктів термообробки Sn-вмісних зразків $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{1-x}\text{B}^{\text{III}}_x\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$) показали існування необмеженої області фаз з одношаровою ШПС в трьох системах: $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ та $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) [11,32,33].

В решті досліджених систем $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Gd}$) зафіксовано утворення обмеженої області фаз з одношаровою ШПС (найбільша з $x \leq 0,4$ при $\text{Ln} = \text{Pr}$) та неодноразної області, яка складалася із фази типу $A_2\text{BO}_4$ ($A = \text{Sr}, \text{Ln}$, $B = \text{Sn}, \text{In}(\text{Sc})$) з одношаровою ШПС на основі Sr_2SnO_4 та фази типу $AB_2\text{O}_4$ ($A = \text{Sr}$, $B = \text{In}(\text{Sc}), \text{Ln}$) зі структурою CaFe_2O_4 . В індійвмісних системах

$Sr_{2-x}Ln_xSn_{1-x}In_xO_4$ ($Ln = Nd - Gd$) також існує область фаз із одношаровою ШПС (найбільша з $x \leq 0,6$ при $Ln = Nd$) та неодноразна область, яка містить фазу на основі Sr_2SnO_4 та фазу зі структурою $CaFe_2O_4$ [11,32].

Дифрактограми фаз з одношаровою ШПС систем $Sr_{2-x}La_xSn_{1-x}B^{III}_xO_4$ ($B^{III} = Sc, In$) з $x = 0,2$ та $0,4$ подібні таким для Sr_2SnO_4 і задовільно індексуються в тетрагональній сингонії (пр. гр. $I4/mmm$) [11,32,33].

На дифрактограмах зразків складу $Sr_{2-x}La_xSn_{1-x}Sc_xO_4$ та $Sr_{2-x}Ln_xSn_{1-x}In_xO_4$ ($Ln = La, Pr, Nd$) з одношаровою ШПС з $x = 0,5, 0,6, 0,8$ та $1,0$ зафіксовано розщеплення відбиттів, яке вказує на пониження симетрії їх кристалічної ґратки до ромбічної. Систематика погасань відбиттів на цих дифрактограмах (наявність відбиттів з такими типами індексів: hkl – будь які, $0kl$ з $k = 2n$, $h0l$ з $l = 2n$, $hk0$ з $h = 2n$, $h00$, $0k0$, $00l$ з $h,k,l = 2n$) відповідає центросиметричній просторовій групі $Pbca$ [11,32].

Залежності об'ємів приведених тетрагональних комірок фаз $Sr_{2-x}Ln_xSn_{1-x}B^{III}_xO_4$ з одношаровою ШПС від ступеня заміщення атомів стронцію та олова (значення x) мають лінійний характер (рис. 4.16), що свідчить про їх належність до твердих розчинів з гетеровалентним заміщенням атомів A - і B -позицій ШПС.

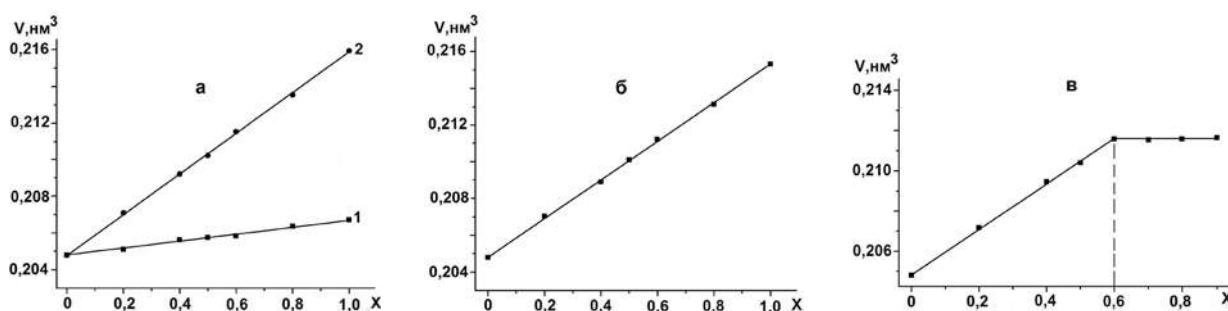


Рис. 4.16 – Залежності об'єму приведених елементарних тетрагональних

комірок фаз $Sr_{2-x}La_xSn_{1-x}B^{III}_xO_4$ від ступеня заміщення атомів стронцію:

а: 1 – $B^{III} = Sc$, 2 – $B^{III} = In$; та фаз $Sr_{2-x}Ln_xSn_{1-x}In_xO_4$ від ступеня заміщення

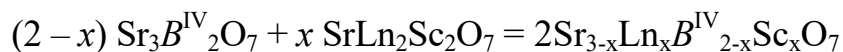
атомів стронцію: б: $Ln = Pr$; в: $Ln = Nd$ [11,32].

4.2.2 Гетеровалентне заміщення атомів в двошаровій структурі $A^{II}Ln_2B^{III}_2O_7$.

Системи $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}B^{III}_xO_7$ ($Ln = La - Tb$, $B^{IV} = Sn, Ti$, $B^{III} = Sc, In$)

Системи $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}Sc_xO_7$ ($Ln = La - Tb$, $B^{IV} = Ti, Sn$)

Синтез нових гетеровалентнозаміщених фаз $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}Sc_xO_7$ ($Ln = La - Gd$, $B^{IV} = Ti, Sn$) із двошаровою ШПС проводився за керамічною технологією (послідовна термообробка спресованої шихти при 1570 К ($\tau = 3 + 3$ години)) з проміжними перешихтовками) шляхом взаємодії попередньо синтезованих двошарових перовськітів $SrLn_2Sc_2O_7$ та $Sr_3B^{IV}_2O_7$ за схемою [11,39]:



Рентгенографічне дослідження одержаних за вищенаведеними схемами зразків валового складу $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}Sc_xO_7$ ($Ln = La - Tb$), показало утворення неперервної ($0 \leq x \leq 2$) області гетеровалентнозаміщених фаз $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}Sc_xO_7$ з двошаровою ШПС в чотирьох системах з $Ln = La, Pr, Nd, Sm$ [11,39]. Дифрактограми цих фаз подібні дифрактограмам двошарових $SrLn_2Sc_2O_7$ [10].

В решті досліджуваних систем $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}Sc_xO_7$ ($Ln = Eu, Gd, Tb$) зафіксовано утворення двох типів фазових областей: обмеженої області фаз з двошаровою ШПС (при $x < 0,5$ та двофазної області ($x > 0,5$), яка складається з фази з двошаровою ШПС та фази зі структурою перовськіту.

Дифрактограми гетеровалентнозаміщених двошарових титанатоскандатів $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}Sc_xO_7$ з ШПС з $x \geq 0,25$ були проіндексовані в ромбічній сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}Sc_xO_7$ з ШПС ($x \geq 0,25$) (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 $F222$. Дифрактограми гетеровалентнозаміщених двошарових титанатоскандатів $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}Sc_xO_7$ з $x < 0,25$ з ШПС задовільно індексуються в тетрагональній сингонії, а систематика погасань на них відповідає просторовій групі $I4/mmm$ [11,39].

Результати тесту на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання ІАГ:Nd лазеру показали, що відносна інтенсивність сигналу $I_{2\omega}$ для $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}Sc_xO_7$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$) з ШПС з $x \geq 0,25$ не перевищує $0,01 I_{2\omega}$ для нецентросиметричної сполуки $La_4Ti_4O_{14}$ із ШПС, що дозволяє виключити нецентросиметричні просторові групи $Fmm2$ і $F222$ [11,39].

Рентгенофазовий аналіз термооброблених зразків систем $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}Sc_xO_7$, показав утворення неперервної області фаз з двошаровою ШПС лише в системах з $Ln = La, Pr$. В решті олововмісних систем $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}Sc_xO_7$ ($Ln = Nd - Tb$) зафіксовано існування обмеженої області гетеровалентнозаміщених фаз з двошаровою ШПС [11,39]. При перевищенні межі заміщення ШПС на дифрактограмах фаз валового складу $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}Sc_xO_7$ ($Ln = Nd - Tb$) спостерігається значне підвищення інтенсивностей відбиттів притаманних структурі перовськіту, що може бути обумовлено наявністю в цих зразках фази зі структурою перовськіту на основі $SrSnO_3$ або $LnScO_3$, що суттєво ускладнює точне визначення значення межі гетеровалентного заміщення.

Дифрактограми станатоскандатів $Sr_{3-x}La_xSn_{2-x}Sc_xO_7$ ($x \geq 0,25$) проіндексовані в ромбічній сингонії, а систематика погасань відбиттів фаз $Sr_{3-x}La_xSn_{2-x}Sc_xO_7$ з $x \geq 0,25$ відповідає можливим просторовим групам: центросиметричній $Fmmm$ та нецентросиметричним $Fmm2$ і $F222$. Індексування дифрактограм $Sr_{3-x}Pr_xSn_{2-x}Sc_xO_7$ ($x \geq 0,25$) показало належність їх ШПС до таких можливих тетрагональних просторових груп: центросиметричної $P4_2/mnm$ або нецентросиметричних $P\bar{4}n2$ і $P4_2nm$ [11,39].

Тест на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання ІАГ:Nd лазеру показав, що відносна інтенсивність сигналу $I_{2\omega}$ для фаз $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}Sc_xO_7$ ($Ln = La, Pr$) з $x \geq 0,25$ не перевищує $0,01 I_{2\omega}$ для нецентросиметричної сполуки $La_4Ti_4O_{14}$ із ШПС, що дає підстави для висновку про належність їх ШПС до центросиметричних просторових груп - $Fmmm$ для $Sr_{3-x}La_xSn_{2-x}Sc_xO_7$ та $P4_2/mnm$ для $Sr_{3-x}Pr_xSn_{2-x}Sc_xO_7$ [11,39].

Лінійний характер залежностей об'ємів приведених елементарних тетрагональних комірок фаз $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}Sc_xO_7$ з ШПС від ступеня заміщення атомів стронцію (рис. 4.17) свідчить про те, що за своєю природою вони являють собою ряди твердих розчинів в псевдобинарних системах $Sr_3B^{IV}_2O_7 - SrLn_2Sc_xO_7$.

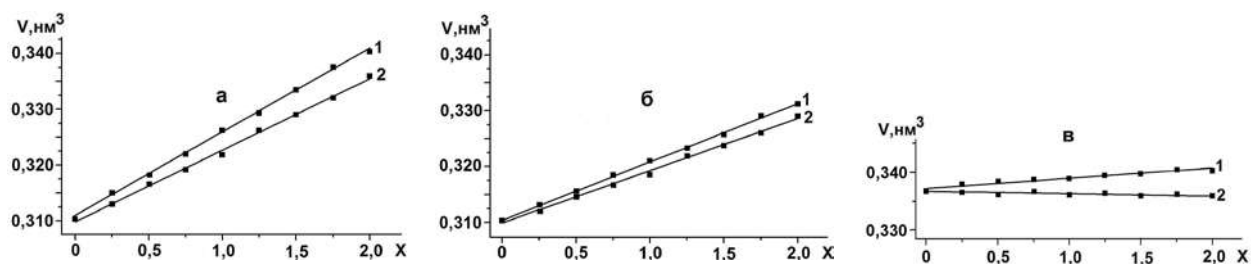


Рис. 4.17 – Залежності об'єму приведених елементарних тетрагональних комірок фаз $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}Sc_xO_7$ від ступеня заміщення атомів Sr: а: 1 – Ln = La, 2 – Ln = Pr; б: 1 – Ln = Nd, 2 – Ln = Sm; та фаз $Sr_{3-x}La_xSn_{2-x}Sc_xO_7$: в: 1 – Ln = La, 2 – Ln = Pr [11,39].

Системи $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}In_xO_7$ (Ln = La – Eu, B^{IV} = Ti, Sn)

Результати рентгенографічного дослідження термооброблених зразків валового складу $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}In_xO_7$ (Ln = La – Gd, B^{IV} = Ti, Sn) показали, що найбільший ($0 \leq x \leq 1$) інтервал існування фаз $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}In_xO_7$ з двошаровою ШПС спостерігається при Ln = La, Pr, Nd і Sm для B^{IV} = Ti та при Ln = La, Pr для B^{IV} = Sn. [11,35,37,39] При ступенях гетеровалентного заміщення більших одиниці зразки вищезазначених систем неодноразні, містять додаткові фази зі структурами типу перовськіту та зі структурою типу $CaFe_2O_4$, кількість яких збільшується зі зростанням величини x .

Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах двошарових $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}In_xO_7$ (Ln = La – Sm) та $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}In_xO_7$ (Ln = La, Pr) з $x \geq 0,25$ вказує на наступні можливі тетрагональні просторові групи: центросиметричну $P4_2/mnm$ або нецентросиметричні $P\bar{4}n2$ і $P4_2nm$. Тест на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання ІАГ:Nd лазера показав, що відносна інтенсивність сигналу $I_{2\omega}$ для них не перевищує 0,01 $I_{2\omega}$ для

нецентросиметричної сполуки $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ із ШПС. Така величина $I_{2\omega}$ однозначно вказує на належність двошарової ШПС фаз $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$) та $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) з $x \geq 0,25$ до центросиметричної просторової групи $P4_2/mnm$ [11,39].

Набір відбиттів на дифрактограмах $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$) та $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) з $x < 0,25$ відповідає центросиметричним просторовим групам $I4/mmm$ та $Cmcm$ відповідно.

В решті досліджуваних систем $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) та $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) зафіксовано утворення неширокої ($x < 0,5$) обмеженої області фаз з двошаровою ШПС на основі $\text{Sr}_3B^{\text{IV}}_2\text{O}_7$ ($B^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Sn}$) та неодноразової області, яка містить фази зі структурами перовськіту, двошарової ШПС та зі структурою типу CaFe_2O_4 [11,39].

Лінійний характер залежностей об'ємів приведених елементарних тетрагональних комірок фаз $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$) та $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) ($0 < x < 1$) з ШПС від ступеня заміщення атомів стронцію (рис. 4.18) свідчить про те, що за своєю природою вони являють собою неперервні ряди твердих розчинів в псевдобінарних системах $\text{Sr}_3B^{\text{IV}}_2\text{O}_7 - \text{Sr}_2\text{LnTiInO}_7$.

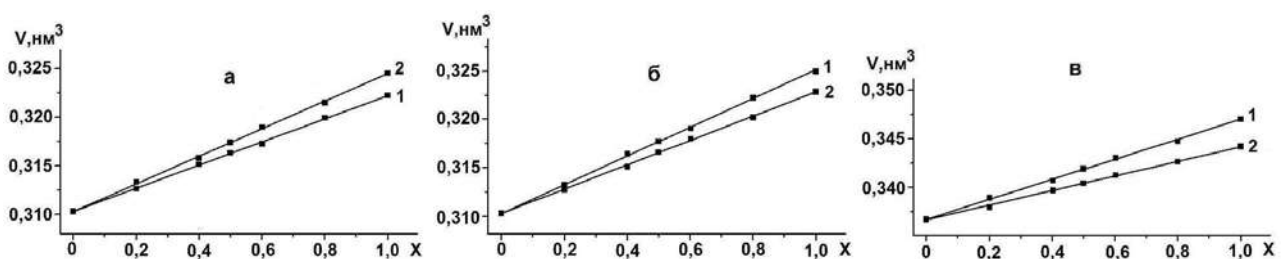
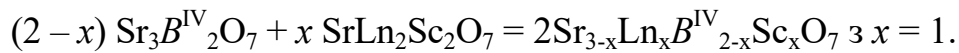


Рис. 4.18. Залежності об'єму приведених елементарних тетрагональних комірок фаз $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ від ступеня заміщення атомів стронцію: а: 1 – $\text{Ln} = \text{La}$, 2 – $\text{Ln} = \text{Pr}$; б: 1 – $\text{Ln} = \text{Nd}$, 2 – $\text{Ln} = \text{Sm}$; та фаз $\text{Sr}_{3-x}\text{La}_x\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$: в: 1 – $\text{Ln} = \text{La}$, 2 – $\text{Ln} = \text{Pr}$ [11,39].

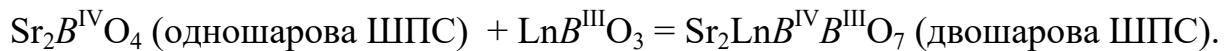
4.3 Природа фаз $(A^{II}, Ln)_{n+1}(B^{III}, B^{IV})_nO_{3n+1}$.

В літературі наведені дані про можливість синтезу та кристалічну структуру двошарових представників сімейства сполук $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ складу $Sr_2LnTiB^{III}O_7$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, B^{III} = Sc, In$) та $Sr_2LnSnB^{III}O_7$ ($Ln = La, Pr, B^{III} = Sc, In$) [35-38]. Дослідженню їх природи присвячено роботу [39].

З однієї сторони зразки складу $Sr_2LnB^{IV}ScO_7$ ($B^{IV} = Ti, Sn$) можуть являти собою еквімолярний твердий розчин в псевдобінарній системі з двох сполук з двошаровою ШПС: $Sr_3B^{IV}_2O_7$ ($B^{IV} = Ti, Sn$) та $SrLn_2Sc_2O_7$:

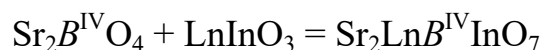


З іншої сторони, одним із шляхів утворення нових оксидних сполук з двошаровою ШПС є дорощування в одношаровому перовськітоподібному блоці ШПС сполуки типу A_2BO_4 другого шару октаедрів BO_6 перовськітом ABO_3 за рівняннями:



В цьому випадку зразки складу $Sr_2LnB^{IV}B^{III}O_7$ з двошаровою ШПС представляють собою нові індивідуальні сполуки в псевдобінарних системах $SrLnB^{III}O_4 + SrB^{IV}O_3$ або $Sr_2B^{IV}O_4 + LnB^{III}O_3$.

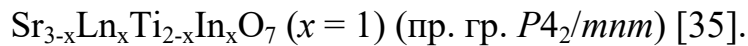
Зафіксована в [39] обмеженість можливості гетеровалентного заміщення атомів стронцію і титану в системах $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}In_xO_7$ ($Ln = La - Sm$) та $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}In_xO_7$ ($Ln = La, Pr$) значенням $x = 1$ дає підстави для обгрунтованого припущення про те, що титанатоінданти $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}In_xO_7$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$) та станатоінданти $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}In_xO_7$ ($Ln = La, Pr$) з $x = 1$ за своєю природою представляють собою індивідуальні сполуки $Sr_2LnTiInO_7$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$) та $Sr_2LnSnInO_7$ ($Ln = La, Pr$) з двошаровою ШПС. Як зазначено раніше, в такому випадку їх утворення повинно бути можливе також шляхом “дорощування” другого шарів октаедрів InO_6 у одношаровому перовськітоподібному блоці $Sr_2B^{IV}O_4$ ($B^{IV} = Ti, Sn$) перовськітом $LnInO_3$:



Дійсно, термообробка при 1570 К ($\tau = 2$ год. + 2 год.) еквімолярної механічної суміші $Sr_2B^{IV}O_4$ з одношаровою ШПС та перовськіту $LnInO_3$ призводить до утворення індивідуальних сполук $Sr_2LnTiInO_7$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$) та $Sr_2LnSnInO_7$ ($Ln = La, Pr$) із двошаровою ШПС. Їх кристалографічні параметри наведені в табл. 4.7, 4/8.

Таблиця 4.7.

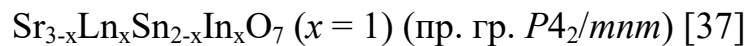
Величини параметрів кристалічних тетрагональних ґраток титанатоіндатів



Ln	Ln = La	Ln = Pr	Ln = Nd	Ln = Sm
Параметри кристалічної ґратки (нм)	$a = 0,5669(4)$ $c = 2,0528(9)$	$a = 0,5691(1)$ $c = 2,0383(4)$	$a = 0,5697(1)$ $c = 2,0340(4)$	$a = 0,5678(2)$ $c = 2,0248(6)$

Таблиця 4.8,

Величини періодів кристалічних тетрагональних ґраток станатоіндатів



Ln	Ln = La	Ln = Pr
Параметри кристалічної ґратки (нм)	$a = 0,5790(2)$ $c = 2,0702(8)$	$a = 0,5788(2)$ $c = 2,0547(6)$

В той ж час зафіксовані в [39] інтервали існування фаз $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}Sc_xO_7$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$) та $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}Sc_xO_7$ ($Ln = La, Pr$) з двошаровою ШПС ($0 \leq x \leq 2$) та лінійний хід їх залежностей $V_{\text{ел.ком.}} = f(x)$ вказує на те, що за своєю природою фази $Sr_2LnScB^{IV}O_7$ ($B^{IV} = Ti, Sn$) являють собою точку в системі твердих розчинів $Sr_3B^{IV}_2O_7 + SrLn_2Sc_2O_7$.

Спроби отримати інші двошарові сполуки загального складу $Sr_2LnB^{III}B^{IV}O_7$ ($B^{III} = Sc, In, Fe, Ga, B^{IV} = Ti, Zr, Sn$) в ході термообробки еквімолярних сумішей $SrLaB^{III}O_4 + SrZrO_3$ ($B^{III} = Sc, In$) і $Sr_2B^{IV}O_4 + LaB^{III}O_3$ ($B^{III} = Fe, Ga, B^{IV} = Ti, Sn$) виявилися невдалими [38]. Зразки виявилися

двофазними, однією з яких (в тому числі, основною) є фаза на основі одношарової ШПС типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, а іншою – фаза зі структурою перовськіту.

Спроби одержання нових двошарових Са- і Ва-вмісні сполук з ШПС складу $A^{II}_2LnB^{III}B^{IV}O_7$ ($A^{II} = Ca, Ba, B^{III} = Sc, In, Fe, Ga, B^{IV} = Ti, Sn$) також виявилися невдалими [38]. Як вихідні компоненти при синтезі барійстанумвмісних зразків використовувалися еквімолярні суміші одношарового Ba_2SnO_4 та перовськітів $LnB^{III}O_3$. В інших випадках використовувались еквімолярні суміші $A^{II}LaB^{III}O_4$ та перовськітів $A^{II}B^{IV}O_3$. Основним компонентом кінцевого складу підданих термообробці зразків була фаза на основі ПС

4.4 Література до Розділу 4.

1. Nirala G. Ruddlesden-Popper phase A_2BO_4 oxides: Recent studies on structure, electrical, dielectric and optical properties / G. Nirala, D. Yadav, S.J. Upadhyay // *Advanced Ceramics* – 2020. – V. 9, № 2. – P. 129-148.
2. Ding P. Review on Ruddlesden–Popper perovskites as cathode for solid oxide fuel cells / P. Ding, W. Li, H. Zhao, C. Wu, L. Zhao, B. Dong, S. Wang // *J. Physics: Materials* – 2021. – V. 4, № 2. – P. 022002.
3. Svensson G. Crystal structure and coordination of B-cations in the Ruddlesden–Popper phases $Sr_{3-x}Pr_x(Fe_{1.25}Ni_{0.75})O_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) / G. Svensson, L. Samain, J.J. Biendicho, A. Mahmoud, R.P. Hermann, S.Y. Iatomin, J. Grins // *Inorganics* – 2018. – V. 6, № 3. – P. 89.
4. Xiao H. Ruddlesden–Popper perovskite oxides for photocatalysis-based water splitting and wastewater treatment. / H. Xiao, P. Liu, W. Wang, R. Ran, W. Zhou, Z. Shao // *Energy & Fuels* – 2020. V. 34, № 8. – P. 9208-9221(Review).
5. Kamimura S. Strong reddish-orange light emission from stress-activated $Sr_{n+1}Sn_nO_{3n+1}:Sm^{3+}$ ($n = 1, 2, \infty$) with perovskite-related structures / S. Kamimura, H. Yamada, C.-N. Xu // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V. 101. – P. 091113.

6. Mitchel R.H. Perovskites. Modern and ancient / R.H. Mitchel. – Ontario, Canada: Almaz Press, 2002. – 318 p.
7. Schaak R.E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions / R.E. Schaak, T.E. Mallouk // Chem. Mater. – 2002. – V. 14, № 4. – P. 1455-1471.
8. Titov Y.A. Effect of size factor on the Ruddlesden-Popper single-slab compounds structure features / Y.A. Titov, N.N. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna, N.Y. Strutynska // French-Ukrainian J. Chemistry – 2019. – V. 7, № 1. – P. 10-15.
9. Тітов Ю.О. Ізовалентне заміщення атомів А-позиції в шаруватій структурі $MeLn_nB_n^{III}O_{3n+1}$ (Me = Ba, Sr, B^{III} = Sc, In) / Ю.О.Тітов, М.С.Слободяник, Я.А.Краєвська, В.В.Чумак // Укр. хім. жур. – 2016. – Т. 82, № 2. – С. 67-70.
10. Тітов Ю.О. Вплив складу на будову шаруватої перовськітоподібної структури індатів $A^{II}LaInO_4$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, А.А.Бабарик, М.В.Тимошенко // Доп. НАН України – 2017. – № 4. –С. 70-75.
11. Кристалохімічний дизайн і функціональні властивості нових складнооксидних сполук та гібридних наноструктур на їх основі: звіт НДР (проміжн.) / Київський національний університет імені Тараса Шевченка (КНУ); Керівник М.С.Слободяник. – № 0119U100316. К, 2019. – 72 с.
12. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура шаруватих перовскітів $SrLa_{1-x}Gd_xScO_4$ / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Н.Ю. Струтинська, В.В. Чумак // Доп. НАН України – 2022. – № 2. – С. 75-82.
13. Краєвська Я.А. Синтез, будова і властивості шаруватих оксидних сполук і фаз типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ та $A_nB_nO_{3n+1}$. Дис. канд. хім. наук: 02.00.01. – Київ, 2010, 237 с.
14. Тітов Ю.О. Вплив заміщення атомів лантану на будову шаруватої структури індатів $SrLa_{1-x}Nd_xInO_4$ / Ю.О. Тітов , Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, О.І. Наконечна // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii – 2019. – №. 1. – P. 67-72.
15. Тітов Ю.О. Синтез та особливості будови шаруватої структури $SrLa_{1-x}Sm_xInO_4$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак,

М.В. Тимошенко, Л.В. Томазенко // Доп. НАН України – 2019. – № 1. – С. 72-78.

16. Тітов Ю.О. Вплив заміщення атомів лантану на будову шаруватої структури індатів $BaLa_{1-x}Nd_xInO_4$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, М.В. Тимошенко, Т.Ю. Слива // Доп. НАН України – 2020. – № 5. – С. 86-94.
17. Тітов Ю.О. Вплив складу на будову шаруватої структури $SrNdSc_{1-x}In_xO_4$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, О.І. Наконечна // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii* – 2019. – No. 3. – P. 53-58.
18. Titov Y. Effect of strontium atoms substitution on the features of two-slab structure of $Sr_{1-x}Ca_xLa_2Sc_2O_7$ scandates / Y. Titov, N. Belyavina, M. Slobodyanik, O. Nakonechna, N. Strutynska // *French-Ukrainian J. Chemistry* – 2021. – V. 9, № 1. – P. 45-50.
19. Структурні аспекти оптимізації функціональних властивостей складнооксидних сполук для сучасних люмінофорів, іонних провідників та магнітних матеріалів: звіт про НДР (проміжн.) / Київський національний університет імені Тараса Шевченка (КНУ); Керівник М.С.Слободяник. – № 0122U001959. К, 2022. – 93 с.
20. Тітов Ю.О. Кристалічна структура ізовалентнозаміщених шаруватих індатів $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак // Доп. НАН України – 2016. – № 6. – С. 95-102.
21. Titov Y.A. Synthesis and crystal structure of two-slab $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ indates / Y.A. Titov, N.N. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna, N.Yu. Strutynska // *Phys. Chem. Sol. St.* – 2022. – V. 23, № 2. – P. 375-379.
22. Titov Y.A. Sr substitution impact on the crystal structure and electrophysical properties of the phases on the base of $BaNd_2In_2O_7$ / Y.A. Titov, N.N. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna, N.Yu. Strutynska, R.N. Kuzmin // *Chemical Papers* – 2022. – V. 76, № 11. – P. 6931-6939.
23. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура ізовалентнозамішених шаруватих скандатів $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина,

- М.С. Слободяник, В.В. Чумак, О.І. Наконечна // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii* – 2019. – № 6. – P. 228-235.
- 24.Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура двошарових скандатів $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ / Ю.О.Тітов, В.В.Чумак, М.В.Тимошенко // *Доп. НАН України* – 2022. – № 3. – С. 68-76.
- 25.Тимошенко М. Ізовалентне заміщення атомів лантану у скандаті $BaLa_2Sc_2O_7$ / М. Тимошенко, Ю. Тітов, Н. Білявина, М. Слободяник // *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка, серія Хімія* – 2023. – № 1(58). – С. 22-25.
- 26.Titov Y. Effect of isovalent substitution on the crystal structure and properties of two-slab indates $BaLa_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ / Y. Titov, N. Belyavina, M. Slobodyanik, O. Nakonechna, N. Strutynska, M.Tymoshenko // *Open Chemistry* – 2020. – V. 18. – P. 1294-1303.
- 27.Titov Y.A. Isovalent substitution impact on the structure of two-slab $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ indates / Y.A. Titov, N.M. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna, N.Yu. Strutynska, V.V. Chumak // *Phys. Chem. Sol. St.* – 2022. – V. 23, №. 4. – P. 801-808.
- 28.Тітов Ю.О. Особливості будови двошарової структури $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, О.І. Наконечна // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii* – 2020. – №. 2. – P. 118-124.
- 29.Тітов Ю.О. Ізовалентне заміщення атомів скандію у двошарових скандатах Руддлесдена – Поппера $A^{II}Ln_2Sc_2O_7$ ($A^{II} = Ba, Sr$) / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // *Укр. хім. жур.* – 2014. – Т. 80, № 2. – С. 75-78.
- 30.Тітов Ю.О. Синтез і кристалічна структура скандатоіндатів $BaLn_2ScInO_7$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$) / Ю.О.Тітов, Н.М.Білявина, В.Я.Марків, М.С.Слободяник, В.В.Полубінський // *Доп. НАН України* – 2012. – № 2. – С. 158-163.
- 31.Titov Y.A. Effect of scandium atoms substitution on the two-slab structure of scandate $BaGd_2Sc_2O_7$ / Y.A. Titov, N.M. Belyavina, M.S. Slobodyanik,

O.I. Nakonechna, N.Yu. Strutynska, V.V. Chumak // Phys. Chem. Sol. St. – 2023. – V. 24, № 4. – P. 742-747.

32. Тітов Ю.О. Синтез гетеровалентно заміщених шаруватих перовськітів $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}B^{III}_xO_4$ ($Ln = La-Tb$, $B^{IV} = Sn, Ti$, $B^{III} = Sc, In$) / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, М.В. Тимошенко // Доп. НАН України – 2021. – № 1. – С. 77-83.
33. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура шаруватих перовськітів $Sr_3LnB^{III}SnO_8$ ($B^{III} = Sc, In$) / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // Доп. НАН України – 2014. – № 4. – С. 133-138.
34. Тітов Ю.О. Шаруваті перовськіти $Sr_3LnB^{III}TiO_8$ ($B^{III} = Sc, In$) / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // Доп. НАН України – 2015. – №1. – С. 125-130.
35. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура двошарових індотитанатів $Sr_2LnInTiO_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // Доп. НАН України – 2014. – № 6. – С. 120-125.
36. Тітов Ю.О. Синтез і кристалічна структура шаруватих скандатотитанатів $Sr_2LnScTiO_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // Доп. НАН України – 2015. – № 2. – С. 130-136.
37. Тітов Ю.О. Нові сполуки $Sr_2LnB^{III}SnO_7$ ($B^{III} = Sc, In$) з двошаровою перовськітоподібною структурою / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // Доп. НАН України – 2015. – № 4. – С. 117-122.
38. Полубінський В.В. Синтез, будова і властивості шаруватих оксидних сполук та фаз типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ та $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$. Дис. канд. хім. наук: 02.00.01. – Київ, 2015, 224 с.
39. Тітов Ю.О. Природа $SrLn_2B^{IV}B^{III}O_7$ ($Ln = La - Sm$, $B^{IV} = Ti, Sn$, $B^{III} = Sc, In$) з шаруватою перовськітоподібною структурою / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, М.В. Тимошенко // Доп. НАН України – 2020. – № 2. – С. 68-75.

- 40.Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура $BaLnInO_4$ та $SrLnInO_4$ (Ln - La, Pr) / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська // Доп. НАН України – 2009. – № 10. – С. 160-166.
- 41.Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура $SrEuScO_4$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.П. Ящук // Доп. НАН України – 2009. – № 4. – С. 158-163.
- 42.Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallogr. – 1976. – V. A.32, № 5. – P. 751-767.
- 43.Patel R. $LnSrScO_4$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd and Sm) systems and structure correlations for A_2BO_4 (K_2NiF_4) structure types / R. Patel, C. Simon, M. T. Weller // J. Solid State Chem. – 2007. – V. 180. – P. 349-359.
- 44.Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура шаруватих скандатів $SrLn_2Sc_2O_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.В. Чумак // Доп. НАН України – 2009. – № 3. – С. 155-161.
- 45.Тітов Ю.О. Синтез та визначення кристалічної структури $BaLn_2Sc_2O_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.П. Ящук, В.В. Чумак // Доп. НАН України – 2009. – № 5. – С. 172-178.
- 46.Тітов Ю.О. Синтез і кристалічна структура $BaLn_2In_2O_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.П. Ящук // Доп. НАН України – 2010. – № 1. – С. 148-154.
- 47.Бацанов С.С. Система электроотрицательностей и эффективные заряды атомов для кристаллических соединений / С.С. Бацанов // Ж. неорган. химии. – 1975. – Т. 20, № 10. – С. 2595-2600.
- 48.Тітов Ю.О. Особливості будови міжблокової границі в двошаровій структурі сполук типу $A^{II}Ln_2B^{III}_2O_7$ ($A^{II} = Sr, Ba, Ln, B^{III} = Al, Fe, Sc, In$) / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак // Доп. НАН України. – 2021. – № 3. – С. 78-85.
- 49.Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 2 / А. Уэллс. – М.: Мир, 1987. – С. 321-323.

РОЗДІЛ 5.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ШАРУВАТИХ СКАНДАТІВ ТА ІНДАТІВ

$A^{II}Ln_nB^{III}_nO_{3n+1}$ I $(A^{II},Ln)_{n+1}(B^{III},B^{IV})_nO_{3n+1}$ ($A^{II} = Sr, Ba, B^{III} = Sc, In, B^{IV} = Ti, Sn, n = 1$ і 2) ТА ІЗОМОРФНОЗАМІЩЕНИХ ФАЗ НА ЇХ ОСНОВІ

5.1 Кристалічна структура сполук та фаз $A^{II}Ln_nB^{III}_nO_{3n+1}$.

5.1.1 Кристалічна структура одношарових сполук $A^{II}LnB^{III}O_4$.

В літературі є дані про будову ШПС наступних індивідуальних одношарових сполук типу $A^{II}LnB^{III}O_4$ ($A^{II} = Sr, Ba, B^{III} = Sc, In$): $SrLnScO_4$ ($Ln = La - Sm$) [1,2] $SrEuScO_4$ [3] та $BaLaInO_4$ і $SrLnInO_4$ ($Ln = La, Pr$) [4]. Спроби синтезу однофазного $BaLaScO_4$ виявилися невдалими [5], відповідно дані про будову його ШПС відсутні.

Для ШПС одношарових сполук $A^{II}LnB^{III}O_4$ характерно послідовне чергування двовимірних перовськітоподібних блоків, які одержуються розсіканням тривимірної решітки перовськіту ABO_3 по площинах (100), із шарами поліедрів $(A^{II},Ln)O_9$ (рис. 1.2) [1-4,6]. Перовськітоподібні блоки зсунуті один відносно іншого на половину ребра перовськітового куба (рис. 1.2), безмежні в площині XY (ZY), а в напрямку осі Z (X) складаються із одного шару з'єднаних вершинами октаедрів BO_6 . Однією із основних структурних відмінностей одношарових сполук $A^{II}LnB^{III}O_4$ із ШПС від інших представників цього гомологічного ряду є відсутність внутрішньоблокових пустот, внаслідок чого всі октаедри BO_6 мають лише чотири спільних вершини.

В одношарових ШПС сполук $A^{II}LnB^{III}O_4$ ($A^{II} = Sr, Ba, B^{III} = Sc, In$) катіони A^{2+} та Ln^{3+} , розташовуються, як правило, майже на межі перовськітоподібного блоку і оточені дев'ятьма найближчими атомами кисню. Будову поліедру $(A^{II},Ln)O_9$ можна представити таким чином: вісім атомів кисню одного перовськітоподібного блоку утворюють половину кубооктаедра до якого приєднаний дев'ятий атом кисню - спільний з аксіальним аніоном октаедру BO_6 сусіднього блоку. В досліджених структурах сполук $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ (незалежно

від числа шарів октаедрів BO_6 у перовськітоподібному блоці) зв'язок між катіоном типу A та аксіальним аніоном оксигену октаедра BO_6 суміжного блоку завжди сильно стиснутий [6], тому координаційне число атомів A^{II} та Ln у ШПС сполук $A^{II}LnB^{III}O_4$ можна розглядати як $8 + 1$.

Скандати $A^{II}LnScO_4$

ШПС скандатів $SrLnScO_4$ ($Ln = La - Sm$) належить до ромбічної сингонії (пр. гр. $Abma$ [1]), а параметри її елементарної комірки взаємозв'язані із тетрагональним прототипом K_2NiF_4 наступними співвідношеннями: $a_{тетр} \approx (a_{ромб} + b_{ромб})/2\sqrt{2}$, $c_{ромб} \approx c_{тетр}$, причому $a_{ромб} \approx b_{ромб}$. Перовськітоподібні блоки зазначених сполук утворені нахиленими один до іншого деформованими октаедрами ScO_6 , а навколо статистично розподілених у міжблоковому шарі атомів Sr та Ln координовано по 9 атомів оксигену. Із ростом температури деформація (співвідношення a/b) ромбічної ШПС $SrLnScO_4$ спочатку збільшується і досягає максимуму при ~ 570 К, а надалі при більш високих температурах зменшується, причому ШПС $SrLaScO_4$ (при 1173 К) та $SrPrScO_4$ (при 1273 К) трансформуються у тетрагональну просторову групу $I4/mmm$ [1].

Аналіз дифрактограм синтезованих термообробкою спільно закристалізованих нітратів зразків $SrEuScO_4$ з ШПС [3,7] показав, що симетрія його кристалічної ґратки (як і у інших шаруватих $SrLnScO_4$ [1]) нижча, ніж у його тетрагонального структурного прототипу K_2NiF_4 (пр. гр. $I4/mmm$). Всі відбиття на дифрактограмах $SrEuScO_4$ добре індексувалися у ромбічній сингонії з періодами кристалічної ґратки $a_p \approx b_p \approx \sqrt{2} a_t$, $c_p \approx c_t$. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах $SrEuScO_4$ відповідала таким просторовим групам: центросиметричній $Fmmm$ та нецентросиметричним $Fmm2$ і $F222$. Тест на генерацію сигналу другої оптичної гармоніки лазерного випромінювання показав, що відносна інтенсивність сигналу $I_{2\omega}$ для $SrEuScO_4$ становить лише $\sim 0,04 I_{2\omega}$ для нецентросиметричної сполуки $La_4Ti_4O_{14}$, що дозволило авторам робіт [3,7] однозначно віднести кристалічну структуру $SrEuScO_4$ до центросиметричної просторової групи симетрії $Fmmm$.

Проведене в роботах [3,7] визначення будови кристалічної структури SrEuScO_4 показало, що його ШПС подібна до структур решітки одношарових скандатів SrLnScO_4 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$ [1]). Вона побудована з двовимірних (нескінченних в площині XY) перовськітоподібних блоків товщиною в один шар стиснутих вздовж осі Z (довжини двох аксіальних зв'язків $\text{Sc} - \text{O1}$ становлять $0,186(2)$ нм) октаедрів ScO_6 . Блоки розділені шаром поліедрів $(\text{Sr,Eu})\text{O}_9$ і утримуються разом за допомогою міжблокових зв'язків $-\text{O} - (\text{Sr, Eu}) - \text{O} -$ (рис. 5.1, 5.2). Довжина цього міжблокового зв'язку ($0,245(2)$ нм) найменша серед зв'язків $\text{Sr,Eu} - \text{O}$ поліедру $(\text{Sr,Eu})\text{O}_9$ і наближається до мінімально відомих відстаней $\text{Sr} - \text{O}$.

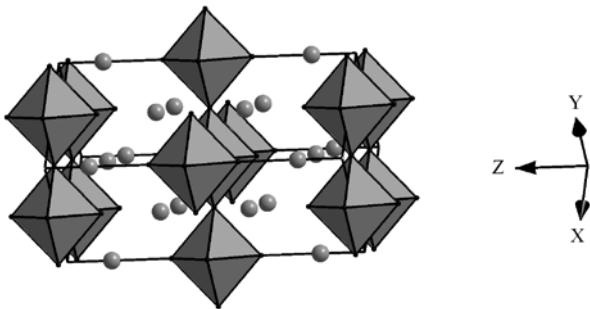


Рис. 5.1. ШПС SrEuScO_4 у вигляді октаедрів ScO_6 та атомів Sr і Eu [3].

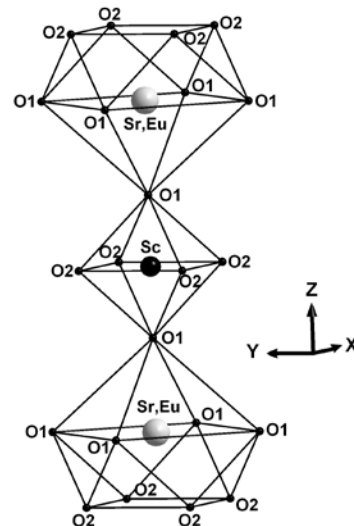


Рис. 5.2. Фрагмент ШПС SrEuScO_4 у вигляді октаедрів ScO_6 та дев'ятивершинників $(\text{Sr,Eu})\text{O}_9$ [3].

Індати $A^{\text{II}}\text{LnInO}_4$

Індексування одержаних термообробкою спільно закристалізованих нітратів дифрактограм SrLaInO_4 , SrPrInO_4 та BaLaInO_4 показало належність їх ШПС до ромбічної сингонії. На дифрактограмах цих індатів спостерігались систематичні відбиття, які притаманні центросиметричній просторовій групі $Pbca$ [4,7].

Початкову оцінку координат атомів для вихідних моделей структур сполук SrLaInO_4 , SrPrInO_4 та BaLaInO_4 в роботах [4,7] проведено за відомими структурними даними для фази $\text{Sr}_{1,2}\text{La}_{0,8}\text{InO}_{3,9}$ (пр. гр. $Pbca$) [8].

ШПС SrLnInO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) та BaLaInO_4 складається з двовимірних (нескінчених в площині YZ) перовськітоподібних блоків товщиною в один шар октаедрів InO_6 , які розділені міжблоковим шаром з поліедрів $(A^{\text{II}}\text{Ln})\text{O}_9$ і утримуються разом за допомогою одного зв'язку $(A^{\text{II}}\text{Ln}) - \text{O}(2)$ (рис. 5.3, 5.4). Довжина міжблокового зв'язку $(A^{\text{II}}\text{Ln}) - \text{O}(2)$ складає 0,243(1) нм у BaLaInO_4 , 0,238(2) нм у SrLaInO_4 та 0,232(2) нм у SrPrInO_4 , найкоротша в поліедри $(A^{\text{II}}\text{Ln})\text{O}_9$ і близька до мінімально відомих значень відстаней $A^{\text{II}} - \text{O}$.

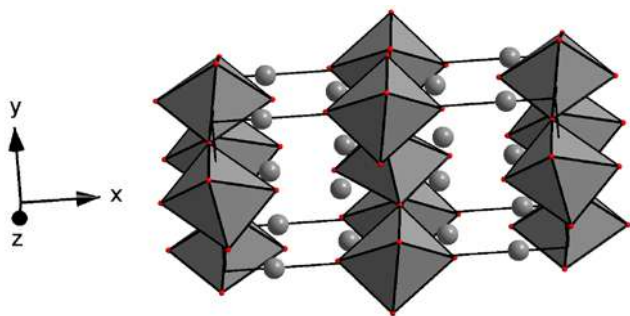


Рис. 5.3. ШПС BaLaInO_4 у вигляді октаедрів InO_6 та атомів Ba і La (●)[4,7].

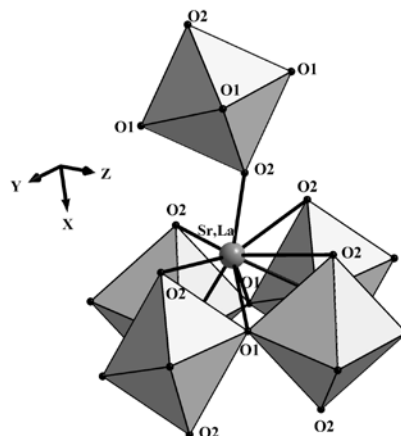


Рис. 5.4. Будова міжблокової границі в ШПС SrLaInO_4 [4,7].

Як і в ШПС SrLnScO_4 , в ШПС $A^{\text{II}}\text{LnInO}_4$ сусідні перовськітоподібні блоки зсунуті один відносно іншого на півребра перовськітового куба. Октаедри InO_6 в одношаровому перовськітоподібному блоці зв'язані між собою лише чотирма вершинами. На відміну від недеформованих ШПС сполук $\text{SrLnB}^{\text{III}}\text{O}_4$ ($B^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}$, пр. гр. $I4/mmm$), в яких кут зв'язку $\text{O} - B - \text{O}$ дорівнює 180° , октаедри InO_6 в ШПС $A^{\text{II}}\text{LnInO}_4$ нахилені один до одного: $\angle \text{In} - \text{O1} - \text{In}$ складає $154 - 156^\circ$ [4,7].

Порівняння величин ступеня деформації міжблокових поліедрів $(\text{SrLn})\text{O}_9$ в ШПС SrLnInO_4 ($129 - 149 \cdot 10^{-4}$) з аналогічними значеннями для одношарових сполук складів $\text{SrLnB}^{\text{III}}\text{O}_4$ ($B^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}$, пр. гр. $I4/mmm$,

$\Delta(\text{SrLn})\text{O}_9 = (5 - 16) \cdot 10^{-4}$ [9] та SrLnScO_4 (пр. гр. *Abma*, $\Delta(\text{SrLn})\text{O}_9 = (99 - 105) \cdot 10^{-4}$) [1] показало, що знаходження великих атомів Ln у *B* – позиції одношарової ШПС індатів $A^{\text{II}}\text{LnInO}_4$ призводить до суттєвого зростання ступеня деформації поліедрів $(\text{SrLn})\text{O}_9$. В той же час величини ΔBO_6 в ШПС як $\text{SrLnB}^{\text{III}}\text{O}_4$ ($B^{\text{III}} = \text{Al, Ga, Fe, Sc}$), так і $A^{\text{II}}\text{LnInO}_4$ відносно невеликі $(1 - 25) \cdot 10^{-4}$ та близькі. Це дало підстави авторам [4,7] для припущення, що зростання $\Delta(\text{SrLn})\text{O}_9$ в ряду сполук $\text{SrLnB}^{\text{III}}\text{O}_4$ ($B^{\text{III}} = \text{Al, Ga, Fe}$) - SrLnScO_4 - SrLnInO_4 зв'язано зі зростанням кута нахилу зв'язку $\text{O} - B^{\text{III}} - \text{O}$ в цьому ряді одношарових сполук від 180° до $154-156^\circ$.

Досить значне наростання ступеня деформації міжблокових поліедрів $(\text{SrLn})\text{O}_9$ зафіксовано також в ряду одношарових SrLnInO_4 ($\text{Ln} = \text{La}$ ($192 \cdot 10^{-4}$) – Pr ($249 \cdot 10^{-4}$)) при зменшенні розміру атому РЗЕ і є, очевидно, однією із головних причин руйнації ШПС в цьому ряду індатів при $\text{Ln} = \text{Nd}$. Відносно низька ступінь деформації поліедрів $(\text{BaLa})\text{O}_9$ у ШПС BaLaInO_4 ($106 \cdot 10^{-4}$) обумовлена, очевидно, кращою, ніж у атомів Sr, відповідністю розмірів атомів Ba розмірам пустот між великими октаедрами InO_6 .

5.1.1.1 Кристалічна структура ізовалентно заміщених одношарових фаз типу $A^{\text{II}}\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_4$.

Одним із шляхів регулювання характеристик оксидних сполук та матеріалів на їх основі є ізоморфне заміщення атомів в різних кристалографічних позиціях. До числа найбільш впливових чинників, які визначають межі ізоморфного заміщення, безсумнівно відносяться розміри атомів замісників. Як саме геометричний фактор впливає на інтервали існування та змінює будову твердих розчинів на основі сполук типу $A_{n+1}B_n\text{O}_{3n+1}$ з ШПС можна визначити шляхом аналізу особливостей будови ШПС твердих розчинів загального складу $(A, A^{\text{I}})_{n+1}(B, B^{\text{I}})_n\text{O}_{3n+1}$, в яких атоми *A* і A^{I} та *B* і B^{I} відрізняються лише своїми розмірами, а за рештою характеристик є майже повними аналогами.

5.1.1.1 Кристалічна структура $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaB}^{\text{III}}\text{O}_4$ ($B^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$).

В роботах [10-12] для встановлення характеру впливу типу лужноземельного металу на будову одношарової ШПС ізовалентно заміщених твердих розчинів складу $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaB}^{\text{III}}\text{O}_4$ ($B^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$) було проведено визначення ШПС фази $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaScO}_4$ з максимально можливим ступенем заміщення атомів стронцію [10,12,13] та фази $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaInO}_4$ зі ступенем заміщення близьким до максимально можливого в даній системі ($x \approx 0,4$ [11,13]).

Індексування дифрактограм одержаних термообробкою спільно закристилізованих нітратів фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$) показало, що вони задовільно індексуються в ромбічній сингонії. Систематика погасань відбиттів вказала на належність їх ШПС до центросиметричної просторової групи *Abma*.

Для побудови початкової моделі структури $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaScO}_4$ в роботах [10,12] використані відомі структурні дані для SrLaScO_4 (пр.гр. *Abma*) [1,5]. Співставлення експериментальних і розрахованих для такої моделі структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність.

Будова ШПС фази $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaScO}_4$ в цілому подібна будові незаміщеного скандату SrLaScO_4 (рис. 5.5 та 5.6), проте є ряд відмінностей у кількісних параметрах ШПС. Зокрема, співставлення особливостей будови ШПС фази $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaScO}_4$ з будовою ШПС одношарового незаміщеного скандата SrLaScO_4 показало, що входження в А-позицію ШПС SrLaScO_4 менших, ніж атом Sr, атомів Ca призводить до наступних змін [10,12]:

- суттєвого зменшення довжини міжблокового зв'язку (Sr,Ca,La) – O2 (з 0,236 – 0,238 нм до 0,226 нм);
- зростання ступеня деформації поліедрів (Sr,Ca,La)O₉ (з $(78 - 98) \cdot 10^{-4}$ до $127 \cdot 10^{-4}$);
- зменшення величини кута зв'язків Sc – O1 – Sc (з $169 - 170^\circ$ до 147°), що вказує на збільшення нахилу сусідніх октаедрів ScO₆ один до одного.

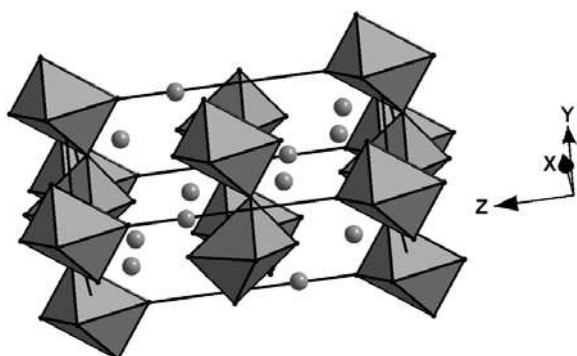


Рис. 5.5. Кристалічна структура $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaScO}_4$ у вигляді октаедрів ScO_6 та атомів Sr, Ca, La (кружечки) [10,12].

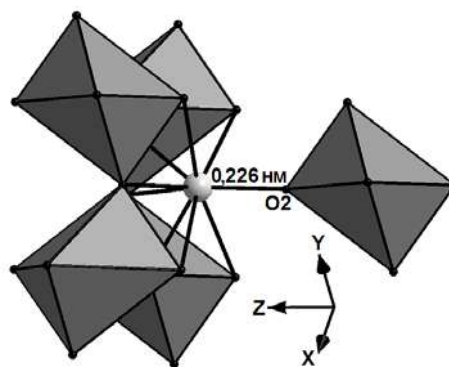


Рис. 5.6. Будова міжблокової границі в ШПС $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaScO}_4$ у вигляді октаедрів ScO_6 та атомів Sr, Ca, La (сірий кружечок) [10,12].

Зближення прилеглих двовимірних перовськітоподібних шарів зв'язаних вершинами октаедрів ScO_6 при введенні атомів Ca наближає двовимірну будову шаруватої перовскітоподібної структури фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$ до будови тривимірного термодинамічно стабільнішого перовськіту. Перевищення ж межі ізовалентного заміщення атомів Sr призводить врешті до з'єднання суміжних шарів октаедрів ScO_6 з утворенням фази з тривимірною структурою перовськіту [10,12].

В той же час, зростання ступеня деформації поліедрів $(\text{Sr,Ca,La})\text{O}_9$ та збільшення нахилу сусідніх октаедрів ScO_6 призводить до зростання напруженості в міжблоковому просторі ШПС фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$. В цілому, сумарна дія вищезазначених факторів дестабілізує ШПС, обмежує область фаз з ШПС в системі $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$ і обумовлює відсутність сполуки CaLaScO_4 .

Слід відзначити, що зростання ступеня деформації міжблокових поліедрів $(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$ так само має місце і для одношарових скандатів SrLnScO_4 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$) при зменшенні розміру атому РЗЕ [1] і також є однією із головних причин руйнації ШПС в цьому ряду скандатів.

Індексування дифрактограми $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaInO}_4$ показало належність його ШПС до ромбічної сингонії, а характер погасання відбиттів відповідає центросиметричній просторовій групі $Pbca$ [11].

Початкову оцінку координат атомів для вихідної моделі структури $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaInO}_4$ проведено в [11] за відомими структурними даними для SrLaInO_4 (пр. гр. *Pbca*) [4].

Як і для незаміщеного SrLaInO_4 , основними структурними одиницями ШПС $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaInO}_4$ є двовимірні (нескінчені в напрямках осей *Y* і *Z*) перовськітоподібні блоки товщиною в один шар з'єднаних вершинами октаєдрів InO_6 (рис. 5.7) [11]. Суміжні блоки зсунуті один відносно іншого на півребра перовськітового куба, розділені міжблоковим шаром з сильно деформованих (величина ступеня деформації складає $219 \cdot 10^{-4}$) полієдрів $(\text{Sr,Ca,La})\text{O}_9$, і утримуються разом за допомогою зв'язків $-\text{O}-(\text{Sr,Ca,La})-\text{O}-$.

Аналіз структурних параметрів фази $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaInO}_4$ та відомих одношарових індатів BaLaInO_4 і SrLaInO_4 [4] показав, що зменшення розміру атомів лужноземельних металів в *A*-позиції ШПС індатів $A^{\text{II}}\text{LaInO}_4$ супроводжується суттєвим лінійним зростанням ступеня деформації полієдрів $(A^{\text{II}},\text{La})\text{O}_9$ [11]. Як видно з рис. 5.8, екстрапольоване значення величини $\Delta(\text{Ca,La})\text{O}_9$ для гіпотетичного індату складу „ CaLaInO_4 ” буде становити $\sim 265 \cdot 10^{-4}$, що значно перевищує такі значення для відомих сполук $A^{\text{II}}\text{LaInO}_4$ з одношаровою ШПС.

Подібне $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaInO}_4$ аналогічне зростання ступеня деформації міжблокових полієдрів $(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$ було зафіксовано раніше в ряду одношарових індатів SrLnInO_4 при зменшенні розміру атому РЗЕ ($\Delta(\text{Sr,Ln})\text{O}_9 = 192 \cdot 10^{-4}$, $\Delta(\text{Sr,Pr})\text{O}_9 = 249 \cdot 10^{-4}$ [4]) і, вочевидь, є однією із головних причин руйнації ШПС в ряду індатів SrLnInO_4 при $\text{Ln} = \text{Nd}$.

Одержані в роботі [11] результати дали підставу її авторам для висновку, що на відміну від алюмінатів та галатів $A^{\text{II}}\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_4$, основним фактором, який обмежує утворення індатів лужноземельних металів та РЗЕ $A^{\text{II}}\text{LnInO}_4$, є збільшення ступеня деформації полієдрів $(A^{\text{II}},\text{Ln})\text{O}_9$ при зменшенні розміру атомів *A*-позиції ШПС.

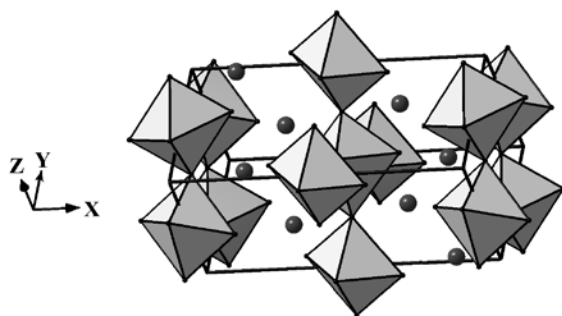


Рис. 5.7. Кристалічна структура $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaInO}_4$ у вигляді октаедрів InO_6 та атомів Sr, Ca, La (кружечки) [11].

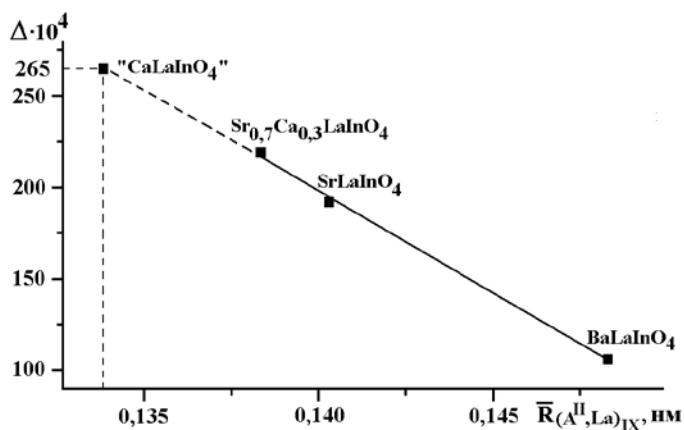


Рис. 5.8. Залежність ступеня деформації (Δ) поліедрів $(A^{II}\text{La})\text{O}_9$ в ШПС $A^{II}\text{LaInO}_4$ від середнього кристалічного йонного радіусу атомів A -позиції ШПС $\bar{R}(A^{II},La)_{IX}$ [11]. В роботі використана система кристалічних йонних радіусів [14].

На думку авторів роботи [11] характер залежності $\Delta(A^{II},\text{Ln})\text{O}_9 = f(\bar{R}(A^{II},\text{Ln})_{IX})$ дає можливість контрольованого регулювання ступеня деформації поліедрів $(A^{II},\text{Ln})\text{O}_9$ в ШПС індатів $A^{II}\text{LnInO}_4$ шляхом ізовалентного заміщення атомів A -позиції ШПС, що безсумнівно дозволить впливати на їх властивості, які для значної частини оксидних функціональних матеріалів обумовлені саме деформацією кристалічної структури.

5.1.1.1.2 Кристалічна структура $A^{II}\text{La}_{1-x}\text{Ln}^I_x\text{B}^{III}\text{O}_4$.

Скандати $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$

Згідно даним авторів роботи [15] область твердих розчинів $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$ з одношаровою ШПС при заміщенні атомів La на атоми Gd в одношаровому скандаті SrLaScO_4 знаходиться в інтервалі $0 < x \leq 0,8$.

Дифрактограми $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$ з ШПС аналогічні дифрактограмі незаміщеного скандату SrLaScO_4 із ШПС і проіндексовані в [15] в ромбічній сингонії у відповідності із структурними даними для SrLaScO_4 [1].

Побудова початкових моделей структур $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$ ($x = 0,2, 0,4, 0,6$ та $0,8$) проведена в роботі [15] із використанням координат атомів в одношаровій ШПС SrLaScO_4 [1] (пр. гр. *Abma*). Співставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність.

Структура фаз $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$ з $0 < x \leq 0,8$ є типовою для одношарових сполук сімейства $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ і подібна до ШПС вихідної сполуки SrLaScO_4 . Її основними структурними одиницями є двовимірні (безмежні в площині *XY*) перовськітоподібні блоки товщиною в один шар октаєдрів ScO_6 , які розділені міжблоковим шаром з деформованих полієдрів $(\text{Sr},\text{La},\text{Gd})\text{O}_9$, таким чином, що прямого зв'язку між октаєдрами ScO_6 прилеглих перовськітоподібних блоків немає, а „зшивка” блоків відбувається за допомогою міжблокових зв'язків – O – (Sr,La,Gd) – O – (рис. 5.9).

Проведений в роботі [15] аналіз кристалохімічних особливостей будови ШПС SrLaScO_4 та фаз $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$ з $0 < x \leq 0,8$ показав, що входження в *A*-позицію ШПС SrLaScO_4 менших, ніж атом La, атомів Gd призводить до поступового зменшення довжини міжблокового зв'язку (Sr,La,Gd) – O2 з $0,2378(7)$ нм ($x = 0$) до $0,230(1)$ нм ($x = 0,8$) (рис. 5.10).

Зближення відокремлених один від іншого перовськітоподібних шарів октаєдрів ScO_6 при збільшенні вмісту атомів Gd наближає двовимірну будову ШПС фаз $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$ до тривимірної оксигенооктаєдричної структури. Дійсно, при перевищенні межі ізовалентного заміщення атомів La однією із основних фаз багатофазного зразка є тривимірною фазою зі структурою типу перовськіту, в якій всі октаєдри зв'язані спільними вершинами. Отримані авторами роботи [15] дані дали їм підстави для висновку, що зменшення довжини міжблокового зв'язку (Sr,La,Gd) – O2 в ШПС $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$ є тим фактором, який обумовлює обмеженість області твердих розчинів

$\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$ з шаруватою перовськітоподібною структурою ($0 \leq x \leq 0,8$) та відсутність сполуки SrGdScO_4 .

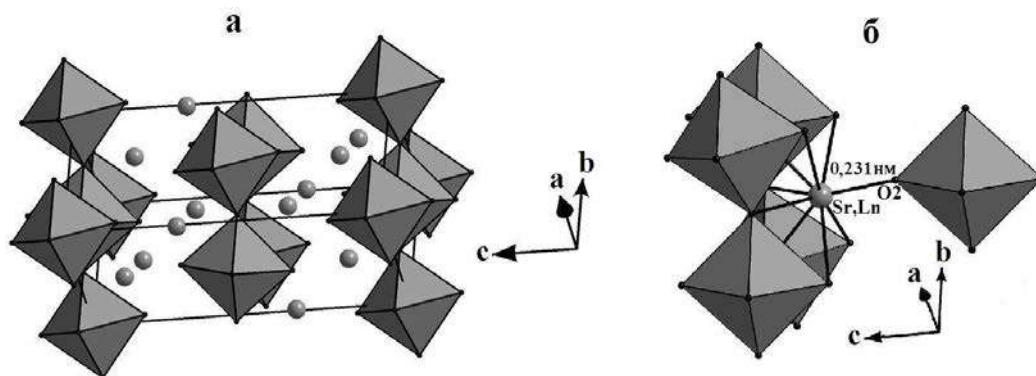


Рис.5.9. Кристалічна структура $\text{SrLa}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{ScO}_4$ у вигляді октаедрів ScO_6 та атомів Sr, La, Gd (кружечки) (а); будова міжблокової границі в ШПС $\text{SrLa}_{0,4}\text{Gd}_{0,6}\text{ScO}_4$ у вигляді октаедрів ScO_6 та атомів Sr, La, Gd (сірий кружечок) (б) [15].

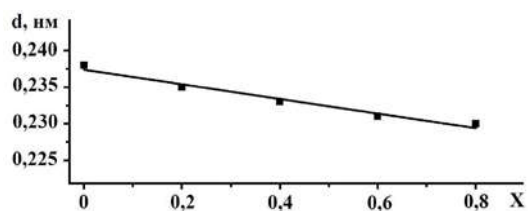


Рис. 5.10. Залежність довжини міжблокового зв'язку $(\text{Sr,Ln}) - \text{O}_2$ в ШПС $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$ від ступеня заміщення атомів La (значення x) [15].

Слід відзначити, що мінімальне значення середнього кристалічного йонного радіусу атомів А-позиції з координаційним числом 9 для фаз $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$ складає 0,136 нм (фаза $(\text{Sr,La}_{0,2}\text{Gd}_{0,8})\text{ScO}_4$) і виявилось рівним такому для крайнього члену ряду скандатів SrLnScO_4 - SrEuScO_4 . Це дало можливість для попередньої оцінки протяжності області твердих розчинів з ШПС в решті систем типу $\text{SrLn}_{1-x}\text{Ln}^I_x\text{ScO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$, $\text{Ln}^I = \text{Tb} - \text{Lu}$) [15].

Співставлення результатів дослідження особливостей заміщення в ШПС SrLaScO_4 атомів La на менші атоми Gd [15] з такими для системи $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$ [12] показало значно меншу область фаз з ШПС в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$) порівняно з $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,8$). Оскільки атоми Sr, La та Gd займають одну й ту саму позицію в поліедрах AO_9 на межі перовськітоподібного блоку, вірогідною причиною такої відмінності може

дещо більша різниця в величинах кристалічних радіусів йонів Sr^{2+} і Ca^{2+} (0,013 нм) ніж між йонами La^{3+} та Gd^{3+} (0,0109 нм) [14]. Слід відзначити дещо менше значення мінімальної відстані між блоками в ШПС $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaScO}_4$ (0,226(1) нм) ніж в ШПС $\text{SrLa}_{0,2}\text{Gd}_{0,8}\text{ScO}_4$ (0,230(1) нм). Характер змін відстані між перовськітоподібними блоками від ступеня заміщення атомів *A*-позиції в ШПС $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$ та $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$ аналогічний, проте в ШПС $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$ додатково відбувається деяке (з $98 \cdot 10^{-4}$ до $127 \cdot 10^{-4}$) збільшення ступеня деформації поліедрів $(\text{Sr,Ca})\text{O}_9$ [12]. Вірогідною причиною цього є вищенаведена різниця в розмірах атомів Sr і Ca та La і Gd.

Індати $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$ та $\text{SrLa}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_4$

В роботах [16,17] досліджено вплив ізовалентного заміщення атомів La меншими атомами РЗЕ в одношаровому індаті SrLaInO_4 на будову ШПС фаз $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}_x\text{InO}_4$. Зокрема, методом Рітвельда визначена будова ШПС синтезованих термообробкою спільно закристалізованих нітратів зразків індатів складу $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$ ($x = 0,2, 0,4, 0,6$ і $0,8$) та $\text{SrLa}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_4$ ($x = 0,2$ і $0,4$). Дифрактограми одержаних термообробкою шихти СЗН фаз $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}_x\text{InO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) з ШПС подібні до дифрактограм SrLaInO_4 , а індексування показало належність їх ШПС до ромбічної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах вказує на належність ШПС $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}_x\text{InO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) до центросиметричної просторової групи *Pbca* [16,17].

Для побудови початкових моделей ШПС фаз $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}_x\text{InO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) в [16,17] використані структурні дані незаміщеного індату SrLaInO_4 (пр. гр. *Pbca*) [4,7]. Співставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність.

Будова ШПС фаз $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}_x\text{InO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) в цілому аналогічна ШПС незаміщеного індата SrLaInO_4 [4,7]. Двовимірні перовськітоподібні блоки складаються з шару сполучених вершинами деформованих октаедрів InO_6 (довжини відстаней In – O знаходяться в межах від 0,208(1) до 0,222(2) нм ($\text{Ln} = \text{Sm}$) та від 0,202(2) до 0,220(1) нм ($\text{Ln} = \text{Nd}$)) (рис. 5.11). Суміжні блоки

зміщені один відносно іншого вздовж діагоналі площини YZ на півребра перовськітового куба, а між ними розташований шар поліедрів $(\text{Sr},\text{La},\text{Ln})\text{O}_9$, який їх з'єднує за допомогою зв'язків $-\text{O}-(\text{Sr},\text{La},\text{Ln})-\text{O}-$.

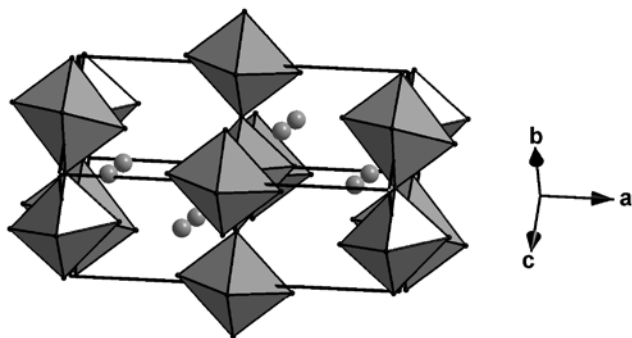


Рис. 5.11. ШПС $\text{SrLa}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{InO}_4$ у вигляді октаедрів InO_6 та атомів Sr, La, Sm (кружечки) [17].

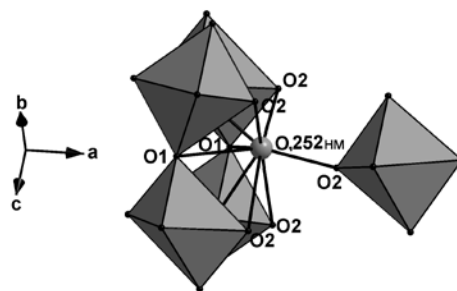


Рис. 5.12. Будова міжблокової границі в ШПС $\text{SrLa}_{0,2}\text{Nd}_{0,8}\text{InO}_4$ у вигляді октаедрів InO_6 та атомів Sr, La, Nd (сірий кружечок) [16].

Аналогічно SrLaInO_4 катіони Sr, La, Ln в одношаровій ШПС $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}_x\text{InO}_4$ статистично розподілені в позиції $8c$ на межі перовськітоподібного блоку. З дев'яти атомів оксигену поліедру $(\text{Sr},\text{La},\text{Ln})\text{O}_9$ вісім атомів оксигену належать до того ж блоку, що і атоми $(\text{Sr},\text{La},\text{Ln})$, а дев'ятий атом оксигену O2 є аксіальним атомом октаедру InO_6 сусіднього перовськітоподібного блоку (рис. 5.12). Довжина цього міжблокового зв'язку $(\text{Sr},\text{La}, \text{Ln})-\text{O}_2$ є найменшою або однією з найменших в поліедрах $(\text{Sr},\text{La},\text{Ln})\text{O}_9$ ШПС $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}_x\text{InO}_4$.

Аналіз кристалографічних характеристик фаз $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}_x\text{InO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) та незаміщеного індату SrLaInO_4 [4,7,16,17] показав, що входження в A -позицію ШПС SrLaInO_4 менших, ніж атом La, атомів Nd або Sm призводить до наступних змін в її будові (рис. 5.13 - 5.16):

- значно збільшується довжина міжблокових зв'язків $(\text{Sr},\text{La},\text{Ln})-\text{O}_2$;
- зменшується ступінь деформації міжблокових поліедрів $(\text{Sr},\text{La},\text{Ln})\text{O}_9$;
- зменшується середня відстань $\text{In}-\text{O}$ в октаедрах InO_6 ;
- зменшуються аксіальні відстані $\text{In}-\text{O}_2$ в октаедрах InO_6 .

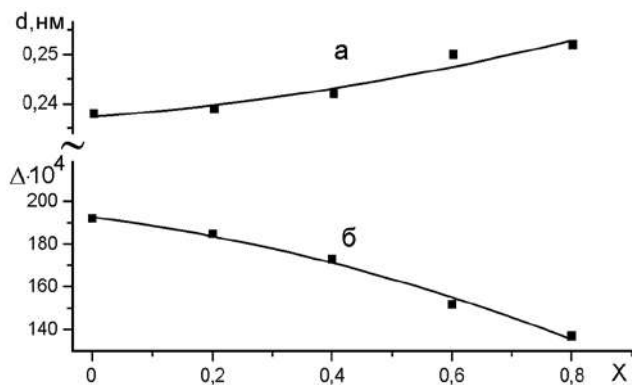


Рис. 5.13. Залежності довжини міжблокової відстані – O – (Sr,La,Nd) – O – (а) та ступеня деформації міжблокових поліедрів (Sr,La,Nd)O₉ в ШПС фаз SrLa_{1-x}Nd_xInO₄ (б) від ступеня заміщення атомів La (значення x).

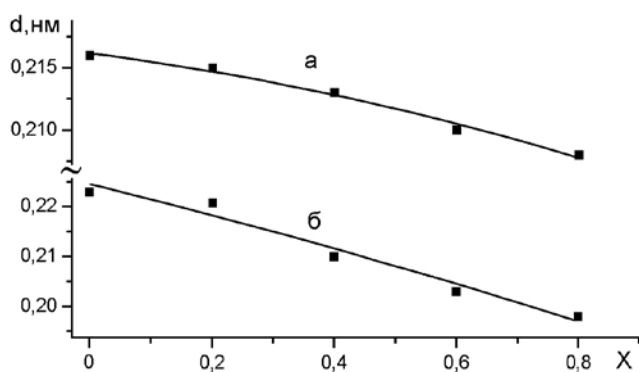


Рис. 5.14. Залежності довжини середньої відстані In – O в октаедрах InO₆ (а) та відстані In – O₂ в октаедрах InO₆ (б) в ШПС фаз SrLa_{1-x}Nd_xInO₄ від ступеня заміщення атомів La (значення x).

Збільшення відстані між перовськітоподібними блоками при зростанні вмісту менших за розмірами атомів Ln в складі фаз SrLa_{1-x}Ln_xInO₄ (Ln = Nd, Sm) з ШПС зменшує міцність зв'язування блоків між собою, що врешті призводить до руйнування ШПС і дає підстави для висновку, що саме цей фактор обумовлює обмеженість області шаруватих перовськітоподібних твердих розчинів SrLa_{1-x}Nd_xInO₄ з ШПС (0 < x ≤ 0,8) і SrLa_{1-x}Sm_xInO₄ (0 < x ≤ 0,4) та відсутність сполук SrLnInO₄ (Ln = Nd, Sm) з ШПС. Збільшення довжини міжблокових зв'язків – O₂ – (Sr,Ln) – O₂ – призводить відповідно до скорочення аксіальної відстані In – O₂ в октаедрах InO₆ та сприяє зменшенню середньої відстані In – O в октаедрах InO₆. На думку [16,17] можна очікувати, що однією з головних причин дестабілізації ШПС фаз складу SrLa_{1-x}Ln_xInO₄ (Ln = Eu – Lu) також буде зменшення міцності зв'язування між собою сусідніх перовськітоподібних блоків.

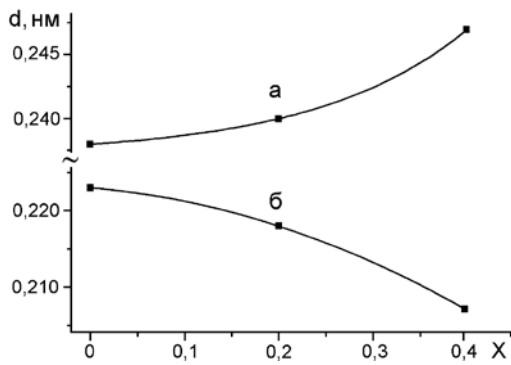


Рис. 5.15. Залежності довжини міжблокового зв'язку (Sr,Ln) – O2 (а) та довжини зв'язку In – O2 в октаедрах InO₆ (б) в ШПС SrLa_{1-x}Sm_xInO₄ від ступеня заміщення атомів La (значення x).

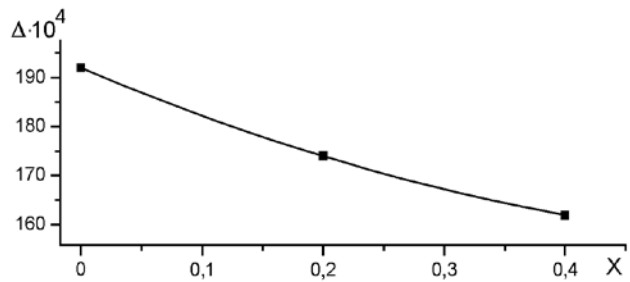


Рис. 5.16. Залежність ступеня деформації (Δ) поліедрів (Sr,La,Sm)O₉ в ШПС SrLa_{1-x}Sm_xInO₄ від ступеня заміщення атомів La (значення x).

Індати BaLa_{1-x}Nd_xInO₄

Дослідження впливу ізовалентного заміщення атомів La атомами Nd в одношаровому індаті BaLaInO₄ на будову ШПС фаз BaLa_{1-x}Nd_xInO₄ було проведено шляхом визначення будови ШПС фази BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO₄ зі ступенем заміщення атомів лантану (x = 0,2) [18] близьким до максимально можливого в цій системі (0 ≤ x ≤ 0,25).

Виходячи з результатів індексування дифрактограми, початковий розрахунок кристалічної структури фази BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO₄ було проведено в рамках просторової групи *Pbca*, яка притаманна вихідній фазі BaLaInO₄ [4]. Проте уточнення повної сукупності параметрів структури цієї фази (координатних, теплових, текстурних, тощо) не привело до задовільного результату (фактор недостовірності перевищував 0,11). Зважаючи на цей факт, авторами [18] було висловлено припущення про одночасно існування в продукті синтезу BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO₄ двох поліморфних модифікацій з ШПС, кристалічні структури яких належать до ромбічної *Pbca* та до тетрагональної *I4/mmm* центросиметричних просторових груп. Відповідні структурні розрахунки, які були проведені за програмою, що базується на алгоритмах

Рітвелда для багатофазних зразків, переконливо показали диморфність продукту синтезу $\text{BaLa}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{InO}_4$ (фактор недостовірності за 121 присутніми на дифрактограмі відбиттями $R_w = 0,044$). Тобто, цей зразок, отриманий термообробкою шихти спільно закристалізованих нітратів, містить дві поліморфні модифікації фази $\text{BaLa}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{InO}_4$ з ШПС, а саме: основну (вміст 75,1(8) ваг. %) модифікацію з ромбічною сингонією та додаткову ((вміст 24,9(7) ваг. %) модифікацію з тетрагональною сингонією.

За початкові координати атомів у вихідних моделях ШПС модифікацій $\text{BaLa}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{InO}_4$ були прийняті відповідні значення координат атомів у індаті BaLaInO_4 (пр. гр. $Pbca$) [4] та у фазі Sr_2TiO_4 (пр.гр $I4/mmm$) [19]. Співставлення експериментальних і розрахованих для таких структурних моделей інтенсивностей відбиттів показало їх задовільну збіжність.

ШПС обох модифікацій $\text{BaLa}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{InO}_4$ побудована з двовимірних перовськітоподібних блоків товщиною в один шар сполучених чотирма вершинами деформованих октаедрів InO_6 , які розділені міжблоковим шаром поліедрів $(\text{Ba},\text{La},\text{Nd})\text{O}_9$ і утримуються разом за допомогою зв'язків $-\text{O} - (\text{Ba},\text{La},\text{Nd}) - \text{O} -$ (рис. 5.17, 5.18). Сусідні блоки зсунуті один відносно іншого в площині YZ на півребра перовськітового куба,

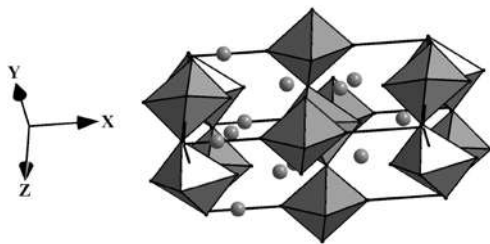


Рис. 5.17. ШПС ромбічної модифікації $\text{BaLa}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{InO}_4$ у вигляді октаедрів InO_6 та атомів Ba, La, Nd (кружечки) [18].

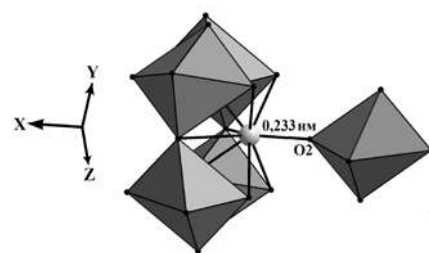


Рис. 5.18. Будова міжблокової границі в ШПС ромбічної модифікації $\text{BaLa}_{0,2}\text{Nd}_{0,8}\text{InO}_4$ у вигляді октаедрів InO_6 та атомів Ba, La, Nd (сірий кружечок) [18].

В одношаровій ШПС обох модифікацій $\text{BaLa}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{InO}_4$ катіони Ba та РЗЕ статистично розподілені в позиції на границі перовськітоподібного блоку.

Вісім атомів кисню поліедру $(\text{Ba},\text{La},\text{Nd})\text{O}_9$ належать до того ж блоку, що і атоми $(\text{Ba},\text{La},\text{Nd})$, а дев'ятий атом кисню O_2 є спільним аніоном з октаедром InO_6 суміжного перовськітоподібного блоку [18] (рис. 5.18).

Аналіз кристалографічних характеристик зафіксованої в [18] ромбічної модифікації $\text{BaLa}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{InO}_4$ та незаміщеного індату BaLaInO_4 [4] показав, що входження в *A*-позицію ШПС BaLaInO_4 менших, ніж атом *La*, атомів *Nd* призводить до суттєвого збільшення ступеня деформації міжблокових поліедрів $(\text{Ba},\text{Ln})\text{O}_9$ (з $106 \cdot 10^{-4}$ до $163 \cdot 10^{-4}$) та істотного зменшення довжини міжблокового зв'язку $(\text{Ba},\text{Ln}) - \text{O}_2$ (з 0,243(1) нм до 0,233(2) нм). Слід також відзначити зростання ступеня деформації октаедрів InO_6 (з $1 \cdot 10^{-4}$ до $11 \cdot 10^{-4}$), яке викликане змінами в складі та будові поліедрів $(\text{Ba},\text{Ln})\text{O}_9$ та збільшення їх нахилу один до іншого ($\angle \text{In} - \text{O}_1 - \text{In}$).

Зростання ступеня деформації поліедрів $(\text{Ba},\text{Ln})\text{O}_9$ та збільшення нахилу сусідніх октаедрів InO_6 збільшує напруженість в міжблоковому просторі ШПС $\text{BaLa}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{InO}_4$. В той же час зближення прилеглих двовимірних перовськітоподібних шарів зв'язаних вершинами октаедрів InO_6 наближає будову ШПС $\text{BaLa}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{InO}_4$ до будови тривимірного термодинамічно стабільного перовськіту. Перевищення ж межі ізовалентного заміщення атомів лантану призводить в решті решт до з'єднання вершинами октаедрів InO_6 суміжних блоків з утворенням замість двовимірних блоків з одного шару октаедрів InO_6 нескінченного в трьох вимірах каркасу перовськіту.

В цілому, сумарна дія вищезазначених факторів дестабілізує ШПС і дала підстави авторам [18] для висновку, що саме ці фактори обмежують область фаз з ШПС в системі $\text{BaLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) та неможливість існування індату BaNdInO_4 .

Поява в продуктах термообробки шихти спільно закристалізованих нітратів з співвідношенням $\text{Ba} : \text{La} : \text{Nd} : \text{In} = 1 : 0,8 : 0,2 : 1$ тетрагональної модифікації $\text{BaLa}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{InO}_4$ з ШПС обумовлена, очевидно, поліморфним переходом ромбічної модифікації $\text{BaLa}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{InO}_4$ в тетрагональну при температурах синтезу [18]. Причиною цього явища є

ізоморфне заміщення атомів La на атоми Nd, оскільки для незаміщеного BaLaInO_4 відома лише ромбічна модифікація Втім, природа цього поліморфного перетворення потребує додаткового дослідження.

Будова ШПС тетрагональної модифікації $\text{BaLa}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{InO}_4$ в цілому аналогічна ромбічній. Основними відмінностями будови ШПС тетрагональної модифікації $\text{BaLa}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{InO}_4$ від ромбічної є менша ступень деформації поліедрів $(\text{Ba},\text{La},\text{Nd})\text{O}_9$ ($110 \cdot 10^{-4}$) та відсутність нахилу сусідніх октаедрів InO_6 один до іншого ($\angle \text{In} - \text{O}1 - \text{In} = 180^0$).

Аналіз особливостей будови ШПС одношарового Ва-вмісного індату $\text{BaLa}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{InO}_4$ та одношарових Sr-вмісних індатів $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$ [16] і $\text{SrLa}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_4$ [17] показав протилежний характер змін довжин міжблокових відстаней $(A^{\text{II}},\text{Ln}) - \text{O}$ та ступіней деформації міжблокових поліедрів $(A^{\text{II}},\text{Ln})\text{O}_9$ при збільшенні ступеня ізовалентного заміщення атомів РЗЕ.

Це, очевидно, обумовлює відмінності фазового складу зразків, які утворюються внаслідок руйнації одношарової ШПС Ва- і Sr-вмісних індатів $A^{\text{II}}\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{InO}_4$. Зокрема, на відміну від Ва-вмісних індатів $\text{BaLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$, у випадку одношарової ШПС $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}_x\text{InO}_4$ збільшення міжблокової відстані між сусідніми одношаровими блоками октаедрів InO_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 не в тривимірній перовськіт, як для $\text{BaLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$, а в ланцюжкову структуру типу CaFe_2O_4 , у В-позиції якої одночасно розташовані атоми Ln^{I} та In [16,17].

5.1.1.1.3 Кристалічна структура $\text{SrLnSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$.

Система $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$

Ізоморфне заміщення атомів є шляхом впливу на будову і відповідно на структурно залежні властивості функціональних оксидних сполук. Враховуючи, що основою ШПС є оксигенооктаедричний каркас атомів типу В, безсумнівний інтерес становило проведене в роботі [20] визначення впливу

заміщення атомів типу B на будову ШПС $\text{SrLnB}^{\text{III}}\text{O}_4$, зокрема виявлення кристалохімічних факторів, які обумовлюють меншу протяжність ШПС в ряду індатів SrLnInO_4 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Pr}$) [4] порівняно зі скандатами SrLnScO_4 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Eu}$) [3].

Фази $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ з ШПС існують в інтервалі $0 \leq x \leq 0,85$ [20], їх дифрактограми подібні дифрактограмам відомих одношарових індатів SrLnInO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) [4]. Індексуння показало належність ШПС $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ до ромбічної сингонії, а систематика погасань відбиттів відповідає центросиметричній просторовій групі $Pbca$ [20].

Будова фаз $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x = 0,25, 0,5$ та $0,7$) типова для одношарових індатів SrLnInO_4 . Її основою є одношарові двовимірні перовськітоподібні блоки зв'язаних вершинами октаедрів BO_6 ($B = \text{In}, \text{Sc}$) (рис. 5.19а) [20]. Октаедри досить сильно деформовані (довжини відстаней $(\text{Sc}, \text{In}) - \text{O}$ знаходяться в межах від $0,203(1)$ до $0,222(2)$ нм) і сполучені між собою тільки вершинами. Перовськітоподібні блоки зсунуті один відносно одного на половину ребра перовськітового куба, розділені міжблоковим шаром з поліедрів $(\text{Sr}, \text{Nd})\text{O}_9$ і утримуються разом за допомогою зв'язків $-\text{O} - (\text{Sr}, \text{Nd}) - \text{O} -$.

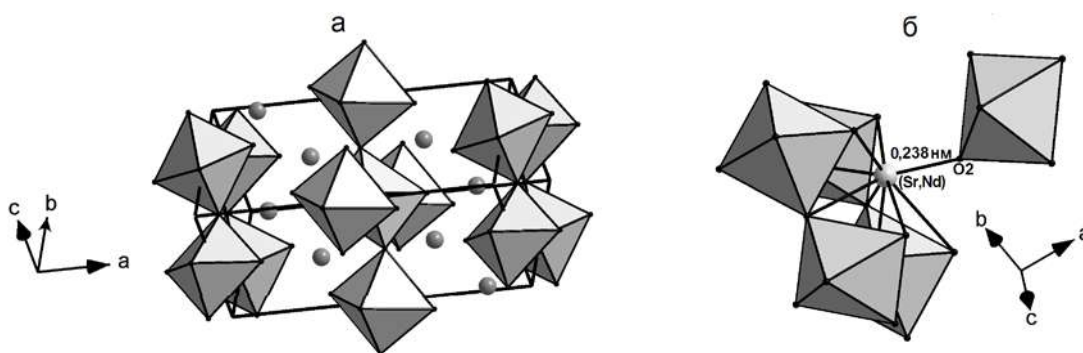


Рис. 5.19. Кристалічна структура $\text{SrNdSc}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_4$ у вигляді октаедрів $(\text{Sc}, \text{In})\text{O}_6$ та атомів Sr і Nd (кружечки) (а) та будова міжблокової границі в ШПС $\text{SrNdSc}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_4$ у вигляді октаедрів $(\text{Sc}, \text{In})\text{O}_6$ та атомів Sr, Nd (сірий кружечок) (б) [20].

Аналогічно SrNdScO_4 в ШПС фаз $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ атоми Sr та Nd статистично розподілені на межі перовськітоподібного блоку. В поліедри

(Sr,Nd)O₉, вісім атомів кисню (4O1 та 4O2) розташовані в тому ж перовськітоподібному блоку, що і атоми Sr та Nd, а дев'ятий атом кисню O2 є спільним з октаедром (Sc,In)O₆ суміжного блоку (рис. 5.19б). Довжина цього міжблокового зв'язку (Sr,Nd) – O2 (0,226 – 0,237 нм) є однією з найкоротших в поліедрах (Sr,Nd)O₉, ШПС SrNdSc_{1-x}In_xO₄.

Аналіз одержаних в [20] структурних даних показав, що у ряду фаз загального складу SrNdSc_{1-x}In_xO₄ зі збільшенням ступеню заміщення атомів скандію на індій спостерігаються наступні зміни в будові їх ШПС:

- суттєво зростає ступень деформації міжблокових поліедрів (Sr,Nd)O₉ (від $123 \cdot 10^{-4}$ ($x = 0$) до $256 \cdot 10^{-4}$ ($x = 0,7$));
- збільшується довжина міжблокового зв'язку (Sr,Nd) – O2 (від 0,226(1) нм ($x = 0$) до 0,238(1) нм ($x = 0,3 - 0,7$)) (рис. 5.20а);
- зменшується величина кута зв'язків (Sc,In) – O1 – (Sc,In) (від $167(1)^{\circ}$ ($x = 0$) до $147(1)^{\circ}$ ($x = 0,7$)), що свідчить про збільшення нахилу сусідніх октаедрів (Sc,In)O₆ один до іншого (рис. 5.20б);
- зростає середня відстань (Sr,Nd) – O в поліедрах (Sr,Nd)O₉ (від 0,273 нм ($x = 0$) до 0,282 нм ($x = 0,7$)) (рис. 5.21а);
- збільшується середня довжина зв'язку (Sc,In) – O в октаедрах (Sc,In)O₆ (від 0,208 нм ($x = 0$) до 0,215 нм ($x = 0,7$)) (рис. 5.21б).

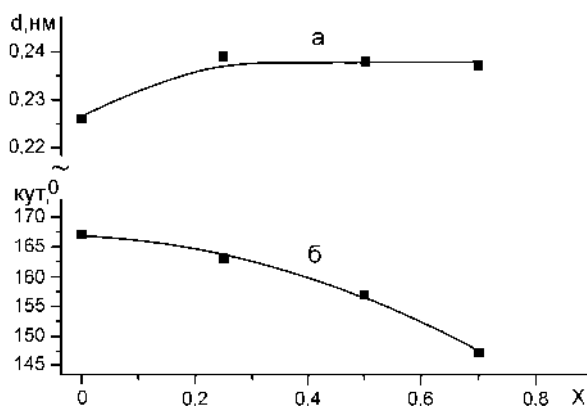


Рис. 5.20. Залежності довжини міжблокового зв'язку (Sr,Nd) – O2 (а) та величини кута зв'язків (Sc,In) – O1 – (Sc,In) (б) в ШПС SrNdSc_{1-x}In_xO₄ від ступеня заміщення атомів Sc (значення x) [20].

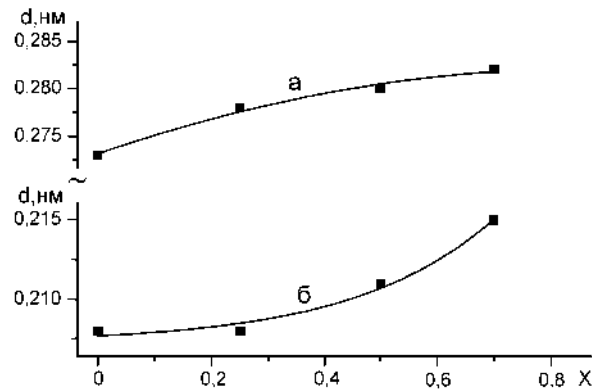


Рис. 5.21. Залежності середньої довжини зв'язку (Sr,Nd) – O в поліедрях (Sr,Nd)O₉ (а) та середньої довжини зв'язку (Sc,In) – O в октаедрах (Sc,In)O₆ (б) ШПС SrNdSc_{1-x}In_xO₄ від ступеня заміщення атомів Sc (значення x) [20].

Збільшення ступеня деформації міжблокових поліедрів (Sr,Nd)O₉ та нахилу сусідніх октаедрів (Sc,In)O₆ один до одного призводить до зростання напруженості в міжблоковому просторі ШПС, а збільшення міжблокової відстані (Sr,Nd) – O₂ зменшує міцність зв'язування блоків між собою. Такі структурні змін в будові ШПС фаз SrNdSc_{1-x}In_xO₄ сприяють її дестабілізації і дали підстави авторам роботи [20] для висновку, що саме ці фактори обумовлюють обмеженість області твердих розчинів SrNdSc_{1-x}In_xO₄ (0 ≤ x ≤ 0,85) з ШПС та пояснюють відсутність SrNdInO₄ з ШПС.

5.1.2 Кристалічна структура двошарових сполук A^{II}Ln₂B^{III}₂O₇.

Будова двошарової ШПС сполук A^{II}Ln₂B^{III}₂O₇, крім товщини перовськітоподібних блоків, відрізняється від одношарової ШПС A^{II}LnB^{III}O₄ ще рядом особливостей. Так, у елементарній комірці двошаровій ШПС A^{II}Ln₂B^{III}₂O₇ для катіонів лужноземельних металів та РЗЕ є дві позиції. Одна із координаційним числом 9 для катіонів, які розташовані на межі перовськітоподібного блоку, є аналогічною такій в одношаровій ШПС A^{II}LnB^{III}O₄. Друга позиція із координаційним числом 12 розташована у кубооктаедричних пустотах перовськітоподібного блоку. Досить значний розмір такого типу пустот визначає більшу вірогідність розміщення у них більших за розмірами катіонів.

На даний час встановлено існування та визначено будову ШПС наступних індивідуальних двошарових скандатів та індатів типу $A^{II}Ln_2B^{III}_2O_7$: $SrLn_2Sc_2O_7$ ($Ln = La - Tb$) [5,21], $BaLn_2Sc_2O_7$ ($Ln = La - Gd$) [22], $BaLa_2In_2O_7$ ($Ln = La - Nd$) [23-25].

Скандати $SrLn_2Sc_2O_7$

Результати рентгенофазового аналізу термооброблених зразків СЗН показали утворення, крім $SrLa_2Sc_2O_7$ [5], також ще 6 нових індивідуальних скандатів $SrLn_2Sc_2O_7$ з $Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$ [21].

Індексування дифрактограм показало належність кристалічної структури $SrLn_2Sc_2O_7$ ($Ln = Pr - Tb$) до ромбічної сингонії. [5,21]. Аналіз систематики погасань відбиттів, а також інтенсивності сигналу генерації другої гармоніки лазерного випромінювання $I_{2\omega}$ дозволив віднести кристалічну структури $SrLn_2Sc_2O_7$ ($Ln = Pr - Tb$) до центросиметричної просторової групи $Fmmm$ [21].

Первинну оцінку координатних параметрів атомів для початкових моделей структур $SrLn_2Sc_2O_7$ ($Ln = Pr - Tb$) проведено за відомими структурними даними для $SrLa_2Sc_2O_7$ (пр. гр. $Fmmm$) [5]. Співставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури $SrLn_2Sc_2O_7$ інтенсивностей відбиттів показало їх задовільну збіжність [21]. Уточнений при розрахунку структури склад цих сполук в межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

Шарувата пероськітоподібна структура сполук $SrLn_2Sc_2O_7$ ($Ln = La - Tb$) побудована двовимірними (нескінченними в напрямках осей X і Y), зсунутими на півребра перовськітового куба один відносно іншого перовськітоподібними блоками, кожен з яких складається з двох шарів деформованих октаедрів ScO_6 (довжини відстані $Sc - O$ знаходяться в межах від 0,204(1) до 0,221(3) нм) (рис. 5.22, 5.23) [5,21]. Октаедри ScO_6 зв'язані між собою тільки вершинами і кожний октаедр ScO_6 має п'ять спільних вершин з сусідніми октаедрами одного і того ж блоку.

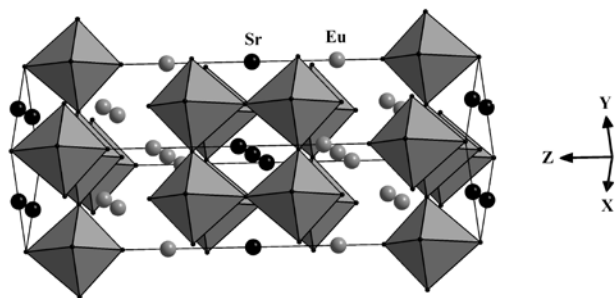


Рис. 5.22. ШПС SrEu₂Sc₂O₇ у вигляді октаедрів ScO₆ та атомів Sr і Eu.

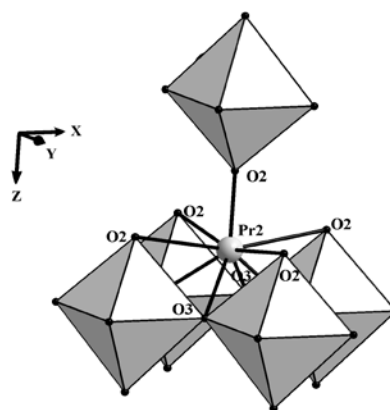


Рис. 5.23. Будова міжблокової границі в ШПС SrPr₂Sc₂O₇.

Прямий зв'язок між октаедрами ScO₆ суміжних перовськітоподібних блоків в ШПС SrLn₂Sc₂O₇ відсутній. Блоки розділені шаром поліедрів (Sr,Ln)(2)O₉ і з'єднані за допомогою зв'язків – O – (Sr,Ln)(2) – O –. В поліедри (Sr,Ln)(2)O₉ вісім (чотири O(2) та чотири O(3)) атомів оксигену належать до того ж блоку, що і атоми (Sr,Ln)(2), а дев'ятий атом оксигену (O(2)) належить до сусіднього блоку (рис. 5.23), причому довжина цього міжблокового зв'язку наближається до мінімально відомих відстаней Ln – O. Координаційне число внутрішньоблокових атомів (Sr,Ln)1 дорівнює 12, а їх координаційний поліедр являє собою деформований кубооктаедр.

У ШПС SrLn₂Sc₂O₇ з Ln = La – Sm розподіл атомів Sr та РЗЕ має частково упорядкований характер із переважною локалізацією атомів Sr у внутрішньоблокових кубооктаедричних пустотах перовськітоподібного блоку. Кількісний вміст Sr в цих позиціях поступово зростає від лантану до самарію, а починаючи з Ln = Eu ШПС SrLn₂Sc₂O₇ стає повністю упорядкованою з локалізацією атомів Sr лише у кубооктаедричних пустотах перовськітоподібного блоку, а менших за розмірами атомів РЗЕ лише у зовнішньоблокових поліедрах LnO₉ [5,21].

Аналіз одержаних в роботах [5,21] даних про структуру скандатів SrLn₂Sc₂O₇ (Ln = La – Tb) показав, що зменшення йонного радіусу РЗЕ призводить до послідовної перебудови їх ШПС. Найбільш суттєві зміни відбуваються із зовнішньоблоковими поліедрами (Sr,Ln)(2)O₉, розміри яких

поступово зменшуються із зменшенням середнього йонного радіусу атомів в позиції (Sr,Ln)₂, а ступінь деформації цих поліедрів при цьому зростає на $80 \cdot 10^{-4}$ (рис. 5.24, 5.25).

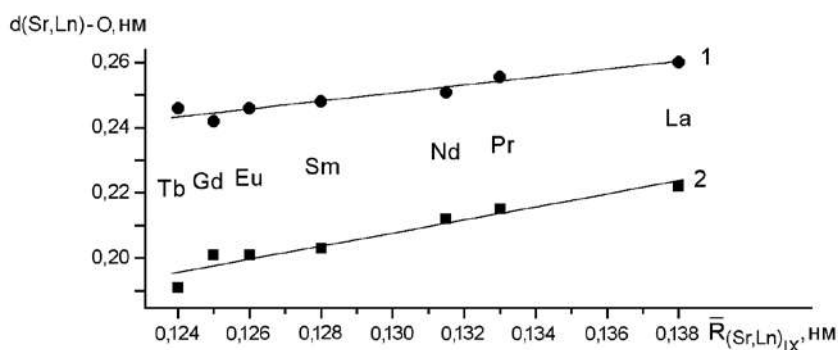


Рис. 5.24. Залежності довжин (d) міжатомних відстаней (Sr,Ln)(2) – O(3) (1) та (Sr,Ln)(2) – O(2) (міжблокова відстань) (2) в ШПС SrLn₂Sc₂O₇ від величини середнього кристалічного йонного радіусу ($\bar{R}_{(Sr,Ln)_{IX}}$) атомів позиції (Sr,Ln)(2) [21] (використана система кристалічних йонних радіусів [14]).

Особливо слід відзначити, що із дев'яти відстаней (Sr,Ln)(2) – O найбільше скорочення зазнає міжблокова відстань між (Sr,Ln)(2) та аксіальним атомом O(2) суміжного перовськітоподібного блоку (з 0,222(2) нм для SrLa₂Sc₂O₇ до 0,191(3) для SrTb₂Sc₂O₇). При цьому відносне зменшення довжини міжблокової відстані (Sr,Ln)(2) – O в ШПС SrLn₂Sc₂O₇ при переході від La до Tb (14%) майже в півтора рази перевищує величину відповідного зменшення середнього йонного радіусу атомів в позиції (Sr,Ln)(2) (10%).

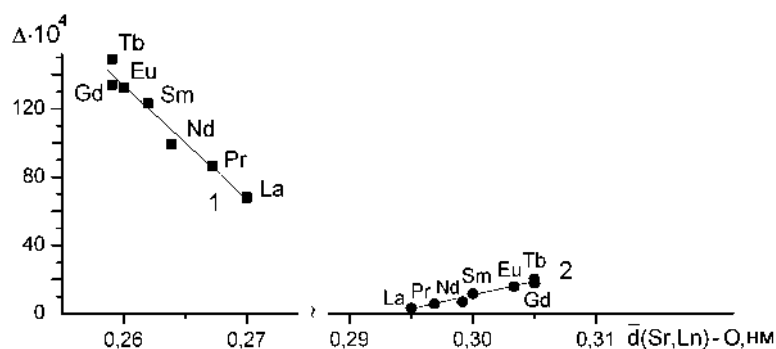


Рис. 5.25. Залежності значень ступеня деформації (Δ) поліедрів (Sr,Ln)(2)O₉ (1) та (Sr,Ln)(1)O₁₂ (2) в ШПС SrLn₂Sc₂O₇ від величини довжини середньої відстані (Sr,Ln) – O у цих поліедрах [21].

Виходячи з одержаних результатів, автори [21] припустили, що однією з основних причин морфотропного переходу ШПС скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ при $\text{Ln} = \text{Dy}$ є наростання деформованості поліедрів $(\text{Sr,Ln})(2)\text{O}_9$ та зменшення міжблокової відстані $(\text{Sr,Ln})(2) - \text{O}$, яке наближає двовимірну будову ШПС до тривимірної, термодинамічно значно стабільнішої структури перовськіту. Зазначене припущення підтверджується наявністю фази зі структурою типу перовськіту у зразках валового складу $\text{SrDy}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$. На думку авторів [21] послідовне зменшення міжблокової відстані $(\text{Sr,Ln})(2) - \text{O}$ в ряду скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ є, очевидно, також і причиною поступового витіснення великих йонів Sr із міжблокового простору у кубооктаедричні пустоти перовськітоподібного блоку, результатом чого є зміна частково упорядкованого розміщення атомів Sr і РЗЕ у ШПС $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$) на повністю упорядковане у ШПС $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із $\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Tb}$.

Упорядкування розподілу атомів Sr та РЗЕ відображається також і на міжатомних відстанях кубооктаедра $(\text{Sr,Ln})(1)\text{O}_{12}$. Так, зі зменшенням йонного радіусу РЗЕ відстані $(\text{Sr,Ln})(1) - 8\text{O}_3$ у поліедрах $(\text{Sr,Ln})(1)\text{O}_{12}$ послідовно зростають, причому найбільший скачок відбувається при переході до ШПС $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ з $\text{Ln} = \text{Eu}$ [21]. Оскільки саме на $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ завершується перехід до повністю впорядкованого характеру розподілу атомів Sr і РЗЕ у ШПС $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$, автори [21] припустили, що основний вклад у збільшення розмірів поліедрів $(\text{Sr,Ln})(1)\text{O}_{12}$ вносить вищезазначене витіснення великих атомів Sr з міжблокової позиції $(\text{Sr,Ln})(2)$ у внутрішні кубооктаедричні пустоти перовськітоподібного блоку при зменшенні розміру атомів РЗЕ. Протилежні напрямки перерозподілу атомів Sr і РЗЕ в ряду двошарових скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ обумовлюють протилежний характер залежностей ступеня деформації поліедрів $(\text{Sr,Ln})(1)\text{O}_{12}$ та $(\text{Sr,Ln})(2)\text{O}_9$ від величини довжини середньої відстані $(\text{Sr,Ln}) - \text{O}$ у цих поліедрах (рис. 5.25). Внутрішньоблокові кубооктаедри $(\text{Sr,Ln})(1)\text{O}_{12}$ також значно в меншій мірі деформовані, ніж зовнішньоблокові поліедри $(\text{Sr,Ln})2\text{O}_9$, які “зшивають” сусідні перовськітоподібні блоки.

На відміну від поліедрів $(\text{Sr,Ln})\text{O}_n$, розміри та характер деформації октаедрів ScO_6 в перовськітоподібних блоках ШПС усіх $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ дуже близькі, а ступінь їх деформації в усіх двошарових скандатах відносно невелика і лежить в межах $\Delta = (3 - 9) \cdot 10^{-4}$. Довжини чотирьох найкоротших екваторіальних зв'язків $\text{Sc} - 4\text{O}(3)$ октаедрів ScO_6 практично не залежать від типу атому РЗЕ. З двох, більш віддалених від атому Sc аксіальних атомів кисню ($\text{O}(1)$ та $\text{O}(2)$) найбільш віддаленим є зовнішньоблоковий атом ($\text{O}(2)$), через який і здійснюється зв'язування перовськітоподібного блоку та шару поліедрів $(\text{Sr,Ln})(2)\text{O}_9$. Слід зазначити, що як середня довжина зв'язків $\text{Sc} - \text{O}$, так і ступінь деформації октаедрів ScO_6 в ШПС $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ більші відповідних значень у тривимірних перовскітах LnScO_3 [26], що вказує на розмірну невідповідність основних структурних блоків ШПС.

Скандати $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$

Дані авторів роботи [5] вказували на можливість існування лише скандату $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$, проте її авторам не вдалося отримати однофазних зразків цієї сполуки. Одержання нових скандатів $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ в роботі [22] проведено шляхом послідовної термообробки запресованої шихти СЗН.

Результати рентгенофазового аналізу прожарених зразків СЗН показали утворення 6 нових індивідуальних скандатів $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ з $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ [22]. Дифрактограми $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$) подібні до дифрактограм двошарових $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$ [5,21]) та $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) (пр. гр. $P4_2/mnm$ [23]). Їх індексування показало належність кристалічної структури $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$) до тетрагональної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ відповідає наступним можливим просторовим групам: центросиметричній $P4_2/mnm$ та нецентросиметричним $P4_2nm$ або $P\bar{4}n2$.

Вибір просторової групи для $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ був здійснений в [22] на підставі вимірів їх нелінійно-оптичних характеристик. Тест на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання полікристалічними зразками показав, що

відносна інтенсивність сигналу $I_{2\omega}$ для $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) складає лише $0,0015 - 0,0001 I_{2\omega}$ для нецентросиметричної сполуки $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ із ШПС. Такий незначний сигнал $I_{2\omega}$ дозволив однозначно віднести кристалічну структуру $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ до центросиметричної групи $P4_2/mnm$.

Враховуючи ізоструктурну спорідненість $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$) і $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) [23], первинну оцінку координатних параметрів атомів для початкових моделей структур $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ проведено в [22] за відомими даними для $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ [23] (пр. гр. $P4_2/mnm$). Порівняння експериментальних і розрахованих для цих моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність. Уточнені при розрахунку структури складу сполук $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ в межах похибки визначення відповідають експериментальним.

Кристалічна структура сполук $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$) подібна ШПС $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ і утворена двомірними (безкінечними в напрямках осей X і Y) перовськітоподібними блоками, кожен з яких складається з двох шарів деформованих октаєдрів ScO_6 [22] (рис. 5.26). Октаєдри ScO_6 з'єднані тільки вершинами, а кожний октаєдр ScO_6 має п'ять спільних вершин з суміжними октаєдрами одного і того ж блоку. В напрямку діагоналі площини XY сусідні блоки зміщені один відносно іншого на половину ребра перовськітового кубу і чергуються один з одним (рис. 5.26).

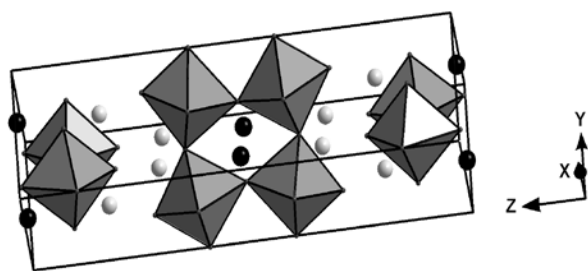


Рис. 5.26. Кристалічна структура $\text{BaNd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ у вигляді октаєдрів ScO_6 та атомів Ba (темні кружечки) і Nd (світлі кружечки) [22].

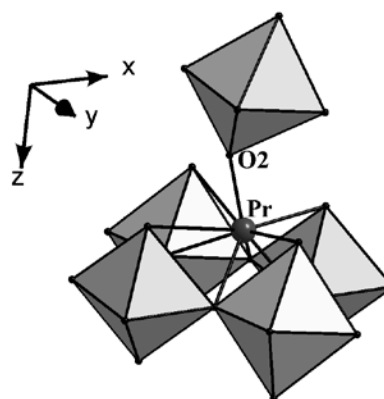


Рис. 5.27. Будова міжблокової границі в шаруватій перовськітоподібній структурі $\text{BaPr}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $P4_2/mnm$) [22].

Безпосередній зв'язок між октаедрами ScO_6 сусідніх перовськітоподібних блоків в ШПС $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ відсутній. Між блоками розташований шар поліедрів MeO_9 і „зшиває” їх через зв'язки $-\text{O}-\text{Me}-\text{O}-$. Вісім з дев'яти атомів оксигену поліедру MeO_9 належать до того ж блоку, що і атоми Me , а один атом оксигену ($\text{O}(2)$) належить до суміжного блоку (рис. 5.27). Довжина цього міжблокового зв'язку $\text{Me}-\text{O}(2)$ ($0,231(2)$ (Ln = La) – $0,207(1)$ (Ln = Gd)) нм найменша серед усіх зв'язків поліедру MeO_9 і наближається до мінімально відомих відстаней Ln – O. Це свідчить про неможливість знаходження значно більших, ніж РЗЕ, атомів Ва в позиції $8j$ між перовськітоподібними блоками та на їх локалізацію лише в позиції $4f$ у великих внутрішньоблокових пустотах перовськітоподібного блоку [22]. В цій позиції координаційне число атомів Ва 12, а їх координаційний поліедр являє собою деформований кубооктаедр BaO_{12} .

Аналіз заселення кристалографічних позицій $4f$ та $8j$ атомами Ва та РЗЕ в ШПС скандатів $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ був проведений в роботі [22] шляхом розрахунку величини сум валентностей зв'язків (СВЗ) цих атомів в поліедрах MeO_9 та MeO_{12} . Розрахунки валентності зв'язку (s) проводили за формулою $s = \exp((R_0 - R)/B)$ [27], де R_0 – табульована величина довжини одновалентного зв'язку (нм), R – експериментальна величина довжини зв'язку (нм), а B – табульована величина дисперсії довжин зв'язку, яка використана при знаходженні R_0 і дорівнює 0,037 нм. Суми валентностей зв'язків знаходили підсумовуючи валентності усіх зв'язків: $\text{СВЗ} = \sum s \cdot n$, де n – кількість зв'язків даного типу. Розраховані величини СВЗ для атомів Ва і РЗЕ в поліедрах MeO_{12} (позиція $4f$) та MeO_9 (позиція $8j$) наведені у табл. 5.1. Як видно з даних цієї таблиці, на відміну від випадку розташування атомів Ва в позиції $4f$, а атомів РЗЕ в позиції $8j$, величини СВЗ атомів Ва та РЗЕ в гіпотетичних поліедрах BaO_9 та LnO_{12} дуже суттєво відрізняються від їх хімічних валентностей.

Одержані дані вказали на повністю упорядкований розподіл атомів Ва та РЗЕ у ШПС $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із локалізацією атомів Ва лише у внутрішньоблокових пустотах перовськітоподібного блоку, а атомів РЗЕ лише у поліедрах LnO_9 . Аналогічний розподіл атомів Ва та РЗЕ має місце і в двошарових $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$

[23-25] та $BaLa_2Fe_2O_7$ [28] і обумовлений, вірогідно, прагненням відносно менших атомів РЗЕ заселяти менші за розміром поліедри MeO_9 .

Таблиця 5.1.

Розраховані величини сум валентностей зв'язків (СВЗ) для атомів Ва та РЗЕ в поліедрах MeO_n ШПС $BaLn_2Sc_2O_7$.

Ln	R_0 , нм	СВЗ			
		Позиція 4f		Позиція 8j	
		Поліедр		Поліедр	
		BaO_{12}	LnO_{12}	BaO_9	LnO_9
La	0,2172	2,20	1,62	3,88	2,86
Pr	0,2138	2,08	1,40	4,21	2,83
Nd	0,2105	2,02	1,33	4,57	2,81
Sm	0,2088	2,06	1,21	4,78	2,81
Eu	0,2074	1,83	1,04	5,12	2,89
Gd	0,2065	1,98	1,09	5,24	2,89

Примітка. Для зв'язку Ва – О величина $R_0 = 0,2285$ нм [27]

Проведено в роботі [22] порівняння міжатомних відстаней $Me - O$ і ступеня деформації (Δ) поліедрів MeO_n в кристалічній структурі $BaLn_2Sc_2O_7$ ($Ln = La - Gd$) показало різний характер їх залежності від розміру атому РЗЕ. Так, розміри найбільш деформованих в ШПС поліедрів LnO_9 очікувано зменшуються із зменшенням йонного радіусу РЗЕ, а ступені їх деформації при цьому збільшуються. Слід зазначити, що із дев'яти атомів оксигену поліедру LnO_9 два атоми $O(2)$ розташовані на значно більших відстанях ($0,336(2) - 0,345(3)$ нм від атому РЗЕ ніж решта, тому (з врахуванням наявності одного дуже короткого міжблокового зв'язку $Ln - O(2)$) координаційне число атомів РЗЕ можна розглядати як $1 + 6 + 2$.

Внутрішньоблокові кубооктаедри BaO_{12} значно в меншій мірі деформовані, ніж зовнішньоблокові поліедри LnO_9 , які “зшивають” сусідні перовськітоподібні блоки [22]. Як ступень деформації поліедрів BaO_{12} , так і середня відстань Ва – О збільшуються із ростом порядкового номеру РЗЕ, причому основний вклад в зростання $(Ba - O)_{ср.}$ вносить збільшення відстаней

Ba – 2O(4). Ці відстані настільки зростають (майже на 0,05 нм від La до Gd), що для кінцевих членів ряду шаруватих скандатів $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ координаційне число атомів Ba можна інтерпретувати як $10 + 2$.

Зі зменшенням розміру атому РЗЕ ступінь деформації октаедрів ScO_6 зменшується в декілька разів, причому найбільший вклад у це вносить скорочення найдовшої аксіальної відстані Sc – O(2), яка є продовженням міжблокової відстані Ln – O(2). Однак, як середня довжина зв'язків Sc – O, так і ступінь деформації октаедрів ScO_6 в ШПС усіх $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ більші відповідних значень у тривимірних перовськітах LnScO_3 [26]. Слід відзначити, що в рядах синтезованих в [22] скандатів $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ та відомих двошарових феритів $\text{BaLn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ [29] границя морфотропного переходу ШПС не залежить від типу атомів у B – позиції ШПС, а сам перехід відбувається в обох випадках при Ln = Tb. Це вказує на те, що дестабілізація ШПС в ряду сполук типу $\text{BaLn}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$ обумовлюється особливостями будови міжблокового шару поліедрів LnO_9 .

В цілому, зафіксовані зміни в будові ШПС в ряду скандатів $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (Ln = La – Gd) дали авторам робіт [7, 22] підстави для припущення, що одними з основних причин морфотропного переходу ШПС скандатів $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ при Ln = Tb є руйнування міжблокової “зшивки” з шару поліедрів LnO_9 внаслідок зростання їх деформованості та зменшення міжблокової відстані Ln – O, яке наближає двовимірну будову ШПС $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ до тривимірної, термодинамічно значно стабільнішої структури перовськіту. Зазначене припущення підтверджується утворенням фази на основі LnScO_3 зі структурою типу перовськіту у зразках валового складу $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ з Ln = Tb, Dy.

Індати $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$

Перші відомості про індати $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ наведені в роботах [23,24]. В них встановлено існування $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd), проте кристалічна структура була визначена лише для $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$. Систематичні дослідження можливості синтезу двошарових індатів $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{In}_2\text{O}_7$ шляхом термообробки шихти СЗН

проведені в роботах [7,25]. Їх авторами встановлено утворення лише трьох індивідуальних шаруватих індатів $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ з $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$.

Дифрактограми одержаних прокалкою СЗН індатів $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) подібні до дифрактограми одержаного за керамічною технологією двошарового $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ [23], а їх індексування показало належність кристалічної структури $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) до тетрагональної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ вказує на такі можливі просторові групи: центросиметричну $P4_2/mnm$ та нецентросиметричні $P4_2nm$ або $P\bar{4}n2$. Результати тесту на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) однозначно вказали на належність кристалічної структури $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ до центросиметричної просторової групи $P4_2/mnm$ [7,25].

Враховуючи ізоструктурність шаруватих індатів $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$, первинну оцінку координатних параметрів атомів для вихідних моделей структур $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) проведено в [7,25] за відомими структурними даними для $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ [23] (пр. гр. $P4_2/mnm$). Співставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність. Уточнені при розрахунку структури склади сполук $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ в межах похибки визначення відповідають експериментально заданим [7,25].

Базовими структурними елементами двошарової ШПС індатів $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) є безпосередньо не зв'язані між собою двовимірні (нескінчені в напрямках осей X і Y) перовськітоподібні блоки із двох шарів досить сильно деформованих та з'єднаних вершинами октаєдрів InO_6 (рис. 5.28). В напрямку діагоналі площини XU суміжні блоки зміщені один відносно іншого на половину ребра перовськітового кубу, розділені шаром полієдрів MeO_9 та з'єднуються один з одним за допомогою зв'язків $-\text{O}-\text{Me}-\text{O}-$.

Як і в скандатах $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$, вісім атомів кисню полієдру MeO_9 ШПС $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ належать до того ж блоку, що і атоми Me , а дев'ятий атом кисню ($\text{O}(2)$) належить до прилеглого блоку (рис. 5.29). Цей міжблоковий зв'язок

Me – O(2) найкоротший (0,230(2) – 0,223(2) нм) серед усіх зв'язків поліедру MeO_9 , а його довжина близька до мінімально відомих відстаней Ln – O. Це дало підставу авторам робіт [7,25] для висновку про неможливість знаходження набагато більших (ніж атоми РЗЕ) атомів Ва в поліедрах MeO_9 між перовськітоподібними блоками і вказувало на їх локалізацію лише в позиції $4f$ у великих внутрішньоблокових пустотах перовськітоподібного блоку, де їх координаційний поліедр представляє собою деформований кубооктаедр BaO_{12} .

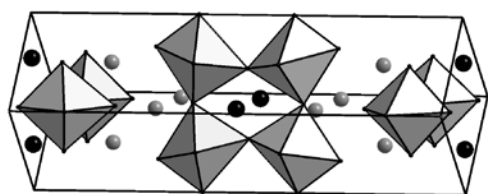


Рис. 5.28. Кристалічна структура $BaPr_2In_2O_7$ у вигляді октаедрів InO_6 та атомів Ва (темні кружечки) і Pr (світлі кружечки) [7,25].

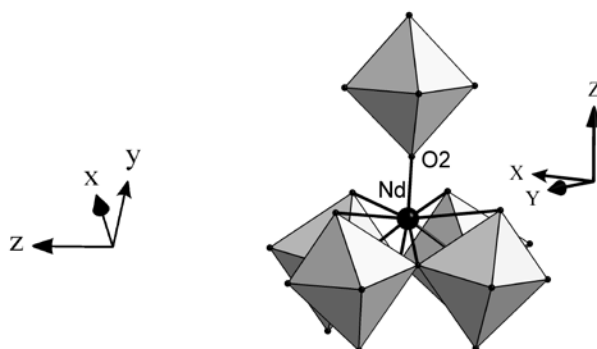


Рис. 5.29. Будова міжблокової границі в шаруватій перовськітоподібній структурі $BaNd_2In_2O_7$ (пр. гр. $P4_2/mnm$) [7,25].

Характер розподілу атомів Ва та РЗЕ між кристалографічними позиціями $4f$ та $8j$ ШПС $BaLn_2In_2O_7$ був проаналізований в [7,25] також шляхом розрахунку величини сум валентностей зв'язків (СВЗ) цих атомів в поліедрах MeO_9 та MeO_{12} за методикою, яка була наведена раніше для $BaLn_2Sc_2O_7$. Як видно з наведених в табл. 5.2, даних, величини СВЗ атомів Ва та РЗЕ в гіпотетичних поліедрах BaO_9 та LnO_{12} суттєво відрізняються від їх хімічних валентностей, в той час як при розташуванні атомів Ва в позиції $4f$ (поліедр BaO_{12}), а атомів РЗЕ в позиції $8j$ (поліедр LnO_9) величини СВЗ цих елементів набагато ближчі до їх валентностей.

Таблиця 5.2.

Розраховані величини сум валентностей зв'язків (СВЗ) для атомів Ва та РЗЕ в поліедрах MeO_n ШПС $BaLn_2In_2O_7$.

Ln	R_0 , нм	СВЗ			
		Позиція 4f		Позиція 8j	
		Поліедр		Поліедр	
		BaO_{12}	LnO_{12}	BaO_9	LnO_9
La	0,2172	1,92	1,42	3,77	2,78
Pr	0,2138	1,86	1,25	3,92	2,63
Nd	0,2105	1,59	0,98	4,29	2,64

Примітка. Для зв'язку Ва – О величина $R_0 = 0,2285$ нм [27].

Результати проведених розрахунків вказали на повністю упорядкований розподіл атомів Ва та РЗЕ у ШПС $BaLn_2In_2O_7$ із локалізацією атомів Ва лише у внутрішньоблокових кубооктаедричних пустотах перовськітоподібного блоку, а атомів РЗЕ лише у поліедрах LnO_9 . На думку [7,25] ймовірною причиною такого характеру розподілу атомів Ва та РЗЕ є, очевидно, невідповідність розмірів атомів Ва розмірам міжблокового простору ШПС $BaLn_2In_2O_7$.

Із дев'яти атомів кисню поліедру LnO_9 два атоми $O(2)$ розташовані на значно більших відстанях (0,351(1) – 0,356(2) нм від атому РЗЕ ніж решта, тому (з врахуванням короткого міжблокового зв'язку $Ln - O(2)$) координаційне число атомів РЗЕ можна інтерпретувати як $1 + 6 + 2$.

Співставлення міжатомних відстаней $Me - O$ і ступеня деформації (Δ) поліедрів MeO_n в ШПС $BaLn_2In_2O_7$ виявило протилежний характер їх залежності від розміру атому РЗЕ. Зі зменшенням йонного радіусу РЗЕ розмір найбільш деформованих в ШПС $BaLn_2In_2O_7$ поліедрів LnO_9 передбачувано зменшується, а величина ступеня їх деформації, яка для $BaLa_2In_2O_7$ ($234 \cdot 10^{-4}$) є однією із найбільших серед сполук сімейства РП, поступово зростає до $279 \cdot 10^{-4}$ для $BaNd_2In_2O_7$. Це дало підстави авторам [7,25] для припущення, що однією із основних причин обмеженості ряду двошарових індатів $BaLn_2In_2O_7$ є дестабілізація ШПС внаслідок наростання деформованості поліедрів LnO_9 .

Внутрішньоблокові кубооктаедри BaO_{12} значно менше деформовані, ніж міжблокові поліедри LnO_9 , які з'єднують прилеглі перовськітоподібні блоки.

На противагу поліедам LnO_9 , ступінь деформації поліедрів BaO_{12} зменшується із ростом порядкового номеру РЗЕ. При цьому зміна відстаней $\text{Ba} - \text{O}$ має такий характер, що для $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ координаційне число атомів Ba можна розглядати як $10 + 2$ [7,25].

Октаедри InO_6 в двошарових блоках з'єднані між собою лише п'ятьма вершинами і нахилені один до одного. Аналіз величин взаємного нахилу октаедрів InO_6 (відхилення кута зв'язку $\text{In} - \text{O} - \text{In}$ від 180°) в ШПС $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ показав, що зменшення розміру атому РЗЕ в найбільшій мірі позначається на нахилі ($\angle \text{In} - \text{O}(1) - \text{In}$) суміжних шарів октаедрів InO_6 двошарового перовськітоподібного блоку, який пропорційний величині R_{Ln} [7,25]. Взаємний нахил октаедрів в межах одного шару перовськітоподібного блоку (кути $\angle \text{In} - \text{O}(3) - \text{In}$, $\angle \text{In} - \text{O}(4) - \text{In}$ та $\angle \text{In} - \text{O}(5) - \text{In}$) зазнає при цьому значно менших змін.

На відміну від поліедрів LnO_9 та BaO_{12} , розміри та характер деформації октаедрів InO_6 в перовськітоподібних блоках ШПС усіх $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ дуже близькі, а ступінь їх деформації в усіх двошарових індатах відносно невелика і лежить в межах $\Delta = (18 - 24) \cdot 10^{-4}$ [7,25]. Слід також зазначити, що в ШПС $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ з усіх атомів кисню октаедрів InO_6 найбільш віддаленим ((0,234(3) – 0,238(1) нм) від атому індію є зовнішньоблоковий атом $\text{O}(2)$, саме через який і здійснюється зв'язування перовськітоподібного блоку та шару поліедрів LnO_9 , рис. 5.29).

5.1.2.1 Кристалічна структура ізовалентно заміщених двошарових фаз типу $A^{\text{II}}\text{Ln}_2B^{\text{III}}_2\text{O}_7$.

5.1.2.1.1 Кристалічна структура $A^{\text{II}}_{1-x}A^{\text{II}*}_x\text{Ln}_2B^{\text{III}}_2\text{O}_7$.

Система $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$

Перше дослідження можливості входження атомів Ca в двошарову ШПС сполук типу $A^{\text{II}}\text{Ln}_nB_n\text{O}_{3n+1}$ та характеру впливу такого типу заміщення на будову ШПС було проведено на прикладі системи $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [30].

Результати рентгенівського дослідження кристалічних продуктів термообробки спільно закристалізованих нітратів Sr, Ca, La та Sc показали існування вузької ($0 \leq x \leq 0,15$) області фаз з двошаровою ШПС. Дифрактограми фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ з ШПС подібні до дифрактограми індивідуальної сполуки $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (пр. гр. *Fmmm* [21]). Їх індексування показало належність ШПС $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ до орторомбічної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ з ШПС відповідала центросиметричній *Fmmm* та нецентросиметричним *Fmm2* і *F222* просторовим групам. Негативний тест на генерацію сигналу другої оптичної гармоніки випромінювання Nd:YAG лазера вказав на належність ШПС фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ до центросиметричної просторової групи симетрії *Fmmm*.

Для встановлення впливу ізовалентного заміщення атомів Sr на будову ШПС $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ в роботі [30] було проведено визначення ШПС фази $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ з максимально можливим ступенем заміщення атомів Sr (x) рівним 0,15. Початкова оцінка координатних параметрів атомів для вихідної моделі структури фази $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ проведено в [30] за раніше встановленими структурними даними для $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [21]. Співставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність.

Будова ШПС ізовалентнозаміщеної фази $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ в цілому аналогічна такій для ШПС незаміщеного $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [[21]]. Її основою є двовимірні (нескінченні в площині XY) перовськітоподібні блоки товщиною в два шари з'єднаних вершинами деформованих октаедрів ScO_6 (рис. 5.30). Суміжні блоки відділені шаром поліедрів $(\text{La,Sr})_2\text{O}_9$ і втримуються разом за допомогою міжблокових зв'язків – O – $(\text{La,Sr})_2$ – O – (рис. 5.31) [30].

В ШПС $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із дев'яти атомів кисню поліедру $(\text{La,Sr})_2\text{O}_9$ вісім розташовані в тому ж блоці, що і атоми $(\text{La,Sr})_2$, а один атом кисню (O2) спільний з суміжним блоком (рис. 5.31). Цей міжблоковий зв'язок $(\text{La,Sr})_2 - \text{O}_2$ 0,215(1) нм) є найкоротшим в поліедрі $(\text{La,Sr})_2\text{O}_9$, а його довжина близька до мінімально відомих відстаней $(\text{La,Sr}) - \text{O}$. В поліедрі

(La,Sr)2O₉, чотири атоми O₂ розташовані на значно більших відстанях (0,289(2) – 0,290(2)) нм від атому (La,Sr)₂ ніж решта, тому (враховуючи один дуже короткий міжблоковий зв'язок (La,Sr)₂ – O₂) координаційне число центральних атомів в поліедрі (La,Sr)2O₉ можна розглядати як 1 + 4 + 4. Координаційне число внутрішньоблокових атомів (Sr,La,Ca)₁ дорівнює 12, а їх координаційним поліедром є деформований кубооктаедр.

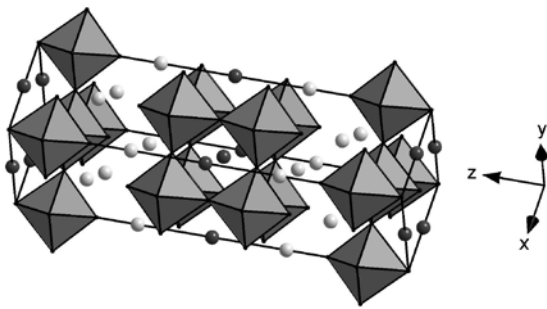


Рис. 5.30. ШПС Sr_{0,85}Ca_{0,15}La₂Sc₂O₇ у вигляді октаедрів ScO₆, атомів Sr, La (світлі кружечки) та атомів Sr,Ca,La (темні кружечки) [30].

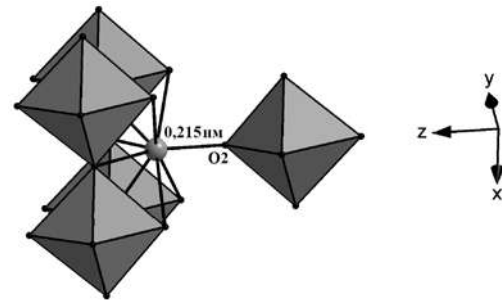


Рис. 5.31. Будова міжблокової границі в ШПС Sr_{0,85}Ca_{0,15}La₂Sc₂O₇ у вигляді октаедрів ScO₆ та атомів (La,Sr)₂ (сірий кружечок) [30].

Розподіл атомів Ca в ШПС Sr_{0,85}Ca_{0,15}La₂Sc₂O₇ має повністю упорядкований характер із локалізацією атомів Ca лише у внутрішньоблокових пустотах перовськітоподібного блоку (позиція 4b). Розподіл же атомів Sr та La в ШПС Sr_{0,85}Ca_{0,15}La₂Sc₂O₇ носить частково упорядкований характер із переважною локалізацією атомів Sr у внутрішньоблокових пустотах перовськітоподібного блоку та аналогічний такому в ШПС незаміщеного скандата SrLa₂Sc₂O₇.

Проведений авторами роботи [30] аналіз міжатомних відстаней в ШПС фази Sr_{0,85}Ca_{0,15}La₂Sc₂O₇ та в ШПС незаміщеного скандату SrLa₂Sc₂O₇ [21] показав, що входження у A-позицію ШПС SrLa₂Sc₂O₇ менших за розміром атомів Ca призводить до скорочення відстані між двошаровими перовськітоподібними блоками (з 0,222 нм до 0,215 нм). Результатом подальшого зближення двошарових блоків октаедрів ScO₆ є руйнування ШПС Sr_{1-x}Ca_xLa₂Sc₂O₇ при x > 0,15 шляхом з'єднання вершинами октаедрів ScO₆ суміжних блоків з утворенням замість двовимірних блоків з двох шарів

октаєдрів ScO_6 тривимірного каркасу перовськіту на основі ромбічного LaScO_3 . Внаслідок цього міжблокові полієдри ШПС $(\text{La,Sr})\text{O}_9$ трансформуються в кубооктаєдри $(\text{La,Sr})\text{O}_{12}$ структури перовськіту, а внутрішньоблокові полієдри $(\text{Sr,Ca,Lu})\text{O}_{12}$ ШПС залишаються незмінними в закритих кубооктаєдричних пустотах, які утворені з'єднаними вершинами октаєдрами ScO_6 . Зафіксовані особливості будови ШПС фази $\text{Sr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ дають підстави для висновку, що структурний фактор є одним із ключових, які зумовлюють обмеженість області твердих розчинів $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ з ШПС та неможливість утворення скандату $\text{CaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ з ШПС.

Системи $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ln}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$)

Дослідження впливу заміщення атомів Ba на атоми Sr в двошарових індатах $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ на будову ШПС ізовалентнозаміщених фаз проведено в роботах [31-33] на прикладі систем $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (ШПС при $0 \leq x \leq 0,75$) та $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (ШПС при $0 \leq x \leq 0,2$).

Дифрактограми $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 0,2, 0,5, 0,7$) та $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 0,1$ та $0,2$) виявилися подібними до дифрактограм двошарових $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $P4_2/mnm$ [23-25]) та $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $Fmmm$ [21]).

Результати індексування дифрактограм ізовалентнозаміщених індатів та тесту на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання показали належність ШПС фаз $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ до центросиметричної просторової групи $Fmmm$ [31], а ШПС фаз $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ до центросиметричної просторової групи $P4_2/mnm$ [32,33].

Первинну оцінку координатних параметрів атомів для початкових моделей $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 0,2, 0,5$ і $0,7$) проведено в [31] за відомими структурними даними для ромбічного $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $Fmmm$) [21]. Співставлення експериментальних і розрахованих інтенсивностей відбиттів для запропонованих моделей структури $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ із статистичним розподілом атомів барію, стронцію та лантану по A-позиціям ШПС показало їх задовільну збіжність.

Для побудови початкових моделей структур $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ в [32,33] використані відомі структурні дані для тетрагонального $BaNd_2In_2O_7$ із двошаровою ШПС [23-25] (пр. гр. $P4_2/mnm$) із локалізацією великих атомів лужноземельних металів в центрі перовськітоподібного блоку в поліедрах $(Ba,Sr)O_{12}$, а менших атомів Nd на межі блоку в поліедрах NdO_9 . Аналіз експериментальних і розрахованих інтенсивностей відбиттів для таких моделей структури показало їх задовільну збіжність. Уточнений при розрахунку структури склад цих зразків в межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

Кристалічна структура $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ (пр. гр. $Fmmm$) та $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ (пр. гр. $P4_2/mnm$) є шаровою і утворена двовимірними перовськітоподібними блоками, кожен з яких складається з двох шарів з'єднаних вершинами деформованих октаєдрів InO_6 (рис. 5.32 та 5.33).

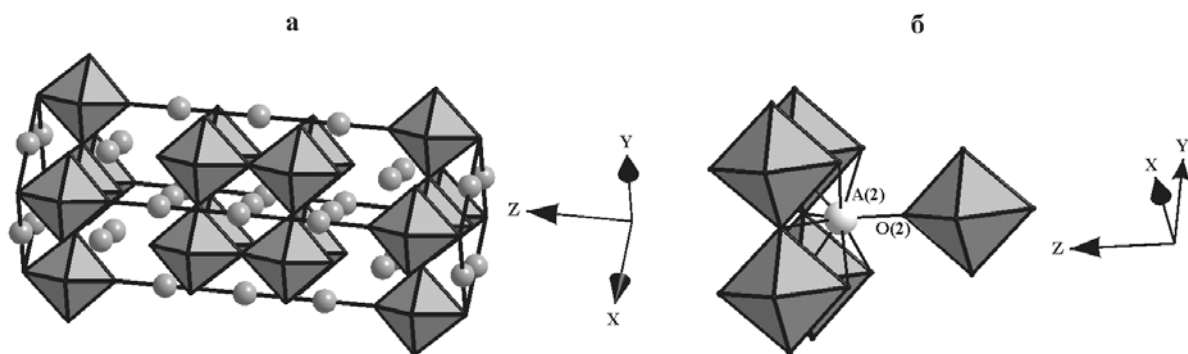


Рис.5.32. Кристалічна структура $Ba_{0,8}Sr_{0,2}La_2In_2O_7$ у вигляді октаєдрів InO_6 та атомів типу A (Ba, Sr,La) (а) та будова міжблокової границі (поліедр AO_9) в ШПС $Ba_{0,3}Sr_{0,7}La_2In_2O_7$ (б).

Безпосередній зв'язок між октаєдрами InO_6 суміжних перовськітоподібних блоків в ШПС $Ba_{1-x}Sr_xLn_2In_2O_7$ відсутній. Між блоками розташований шар поліедрів AO_9 і блоки утримуються разом за допомогою одного зв'язку – O – A – O – (рис. 5.32, 5.33). Решта вісім атомів кисню поліедру AO_9 належать до того ж блоку, що і атоми A. Довжина міжблокового зв'язку A – O2

найменша серед усіх зв'язків поліедру AO_9 , і наближається до мінімально відомих відстаней $Ln - O$.

Це вказує на неможливість знаходження значно більших, ніж РЗЕ, атомів Ва в поліедрах AO_9 , між перовськітоподібними блоками та на їх локалізацію (аналогічно ШПС $BaLn_2In_2O_7$ [23-25]) лише у великих внутрішньоблокових пустотах перовськітоподібного блоку, де їх координаційним поліедром є деформований кубооктаедр AO_{12} .

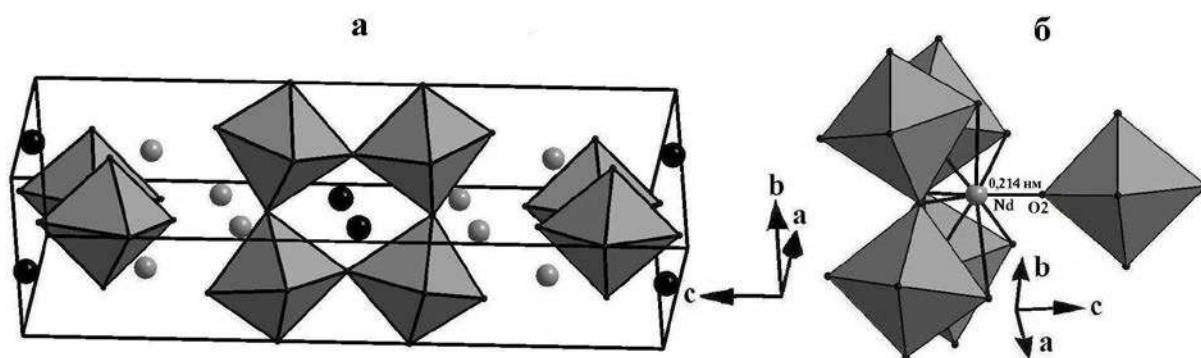


Рис. 5.33. Кристалічна структура $Ba_{0,9}Sr_{0,1}Nd_2In_2O_7$ у вигляді октаедрів InO_6 та атомів Ва і Sr (чорні кружечки) та атомів Nd (сірі кружечки) (а); будова міжблокової границі в ШПС $Ba_{0,8}Sr_{0,2}Nd_2In_2O_7$ у вигляді октаедрів InO_6 та атомів Nd (сірий кружечок) (б).

При входженні атомів Sr в ШПС $BaLa_2In_2O_7$ відбувається пониження сингонії ґратки з тетрагональної (пр. гр. $P4_2/mnm$) до ромбічної (пр. гр. $Fmmm$) [31], в той час як у фаз $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ зберігається просторова група ($P4_2/mnm$) вихідного незаміщеного індата $BaNd_2In_2O_7$ [32,33]. Проте для обох твердих розчинів $Ba_{1-x}Sr_xLn_2In_2O_7$ ($Ln = La, Nd$) має місце аналогічний характер впливу заміщення атомів Ва атомами Sr на параметри поліедрів LnO_9 . Зокрема, зі збільшенням значення x відбуваються такі зміни (рис. 5.34, 5.35):

1. збільшується деформація зовнішньоблокових поліедрів $A(2)O_9$;
2. зменшується довжина міжблокового зв'язку $A(2) - O(2)$ в зовнішньоблокових поліедрах $A(2)O_9$ ШПС $Ba_{1-x}Sr_xLn_2In_2O_7$.

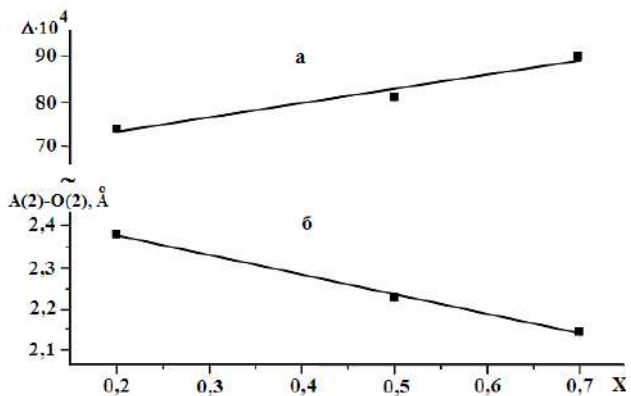


Рис. 5.34. Залежності ступеня деформації зовнішньоблокових поліедрів AO_9 в ШПС $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ (а) та довжини міжблокового зв'язку $A(2) - O(2)$ в зовнішньоблокових поліедрах AO_9 ШПС $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ (б) від ступеня заміщення атомів барію (значення x).

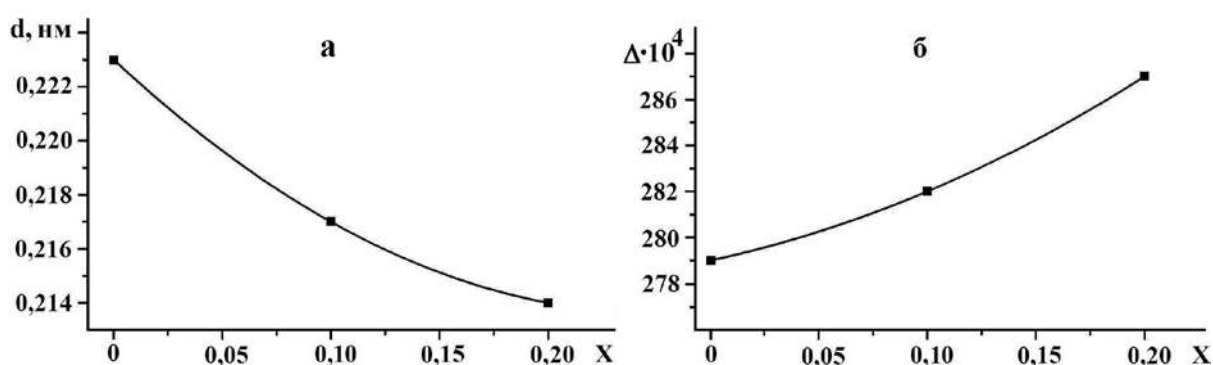


Рис. 5.35. Залежності довжини міжблокового зв'язку $Nd - O2$ (а) та ступеня деформації міжблокових поліедрів NdO_9 (б) в ШПС $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ від ступеня заміщення атомів Ва (значення x).

Перша призводить до зростання напруженості в міжблоковому просторі ШПС $Ba_{1-x}Sr_xLn_2In_2O_7$. Зменшення ж відстані між двошаровими перовськітоподібними блоками наближає будову двовимірної ШПС до будови тривимірного, термодинамічно більш стабільного перовськіту, що призводить до дестабілізації та руйнації ШПС і дало підстави для висновку, що саме цей фактор обумовлює обмеженість області твердих розчинів $Ba_{1-x}Sr_xLn_2In_2O_7$ з ШПС та відсутність сполук $SrLn_2In_2O_7$ ($Ln = La, Nd$) з ШПС. Вищенаведене підтверджується появою фази зі структурою перовськіту в неодноразних зразках $Ba_{1-x}Sr_xLn_2In_2O_7$ з $x > 0,75$ [31] та $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ з $x > 0,2$ [32,33].

Співставлення меж ізовалентного заміщення атомів Ва на атоми Sr виявило значно меншу ізоморфну ємність ШПС $BaNd_2In_2O_7$ порівняно з ШПС

BaLa₂In₂O₇. Ймовірною причиною цього на думку [33] може бути зростання розмірної невідповідності *A*- і *B*-підґраток ШПС BaLn₂In₂O₇ зі зменшенням розміру атому РЗЕ.

5.1.2.1.2 Кристалічна структура $A^{II}Ln_{2-x}Ln^I_xB^{III}_2O_7$.

Системи SrLn_{2-x}Dy_xSc₂O₇ (Ln = La, Eu)

Система SrLa_{2-x}Dy_xSc₂O₇

Дифрактограми SrLa_{2-x}Dy_xSc₂O₇ з ШПС ($0 \leq x \leq 1,6$) подібні до дифрактограм незаміщеного SrLa₂Sc₂O₇ (пр. гр. *Fmmm* [21]). Результати індексування, а також нелінійно оптичні характеристики одержаних фаз показали належність ШПС SrLa_{2-x}Dy_xSc₂O₇ до центросиметричної просторової групи симетрії *Fmmm* [34].

Враховуючи подібність дифрактограм фаз SrLa_{2-x}Dy_xSc₂O₇ з ШПС та скандату SrLa₂Sc₂O₇, в роботі [34] первинну оцінку координатних параметрів атомів для вихідних моделей структур фаз SrLa_{2-x}Dy_xSc₂O₇ ($x = 0,5, 1,0$ та $1,5$) проведено за відомими структурними даними для скандату SrLa₂Sc₂O₇ [21] (пр. гр. *Fmmm*). Співставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність.

Кристалічна структура SrLa_{2-x}Dy_xSc₂O₇ ($x = 0,5, 1,0$ та $1,5$) аналогічна ШПС незаміщеного SrLa₂Sc₂O₇ і утворена двовимірними (нескінченними в напрямках осей *X* і *Y*) перовськітоподібними блоками, кожен з яких складається з двох шарів з'єднаних вершинами деформованих октаедрів ScO₆ (рис. 5.36). В напрямку діагоналі площини *XY* прилеглі блоки зміщені один відносно іншого на півребра перовськітового кубу і чергуються один з одним.

Сусідні перовськітоподібні блоки в ШПС SrLa_{2-x}Dy_xSc₂O₇ розділені шаром поліедрів A₂O₉ ($A_2 = Sr + Ln$ ($x = 0, 0,5$ та 1), або $A_2 = Ln$ ($x = 1,5$)) і утримуються разом за допомогою міжблокового зв'язку A₂ – O₂ (рис. 5.36). Довжина зазначеного міжблокового зв'язку A₂ – O₂ (0,222 – 0,200 нм) найменша серед усіх зв'язків поліедру A₂O₉. Решта вісім атомів оксигену поліедру A₂O₉ належать до того ж блоку, що і атоми A₂.

Слід зазначити, що із дев'яти атомів кисню поліедру A_2O_9 , чотири атоми O_2 розташовані на значно більших відстанях (0,289(3) нм – 0,292(1) нм) від атому типу A_2 ніж решта. З цієї причини (з врахуванням наявності одного дуже короткого міжблокового зв'язку $A_2 - O_2$) координаційне число центральних атомів в поліедрі A_2O_9 слід розглядати як $1 + 4 + 4$ [34]. У внутрішньоблокових пустотах ШПС $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ в позиції $4b$ розташовані кубооктаедри A_1O_{12} ($A_1 = Sr + La$ ($x = 0, 0,5$ і 1), або лише Sr ($x = 1,5$) (рис. 5.37).

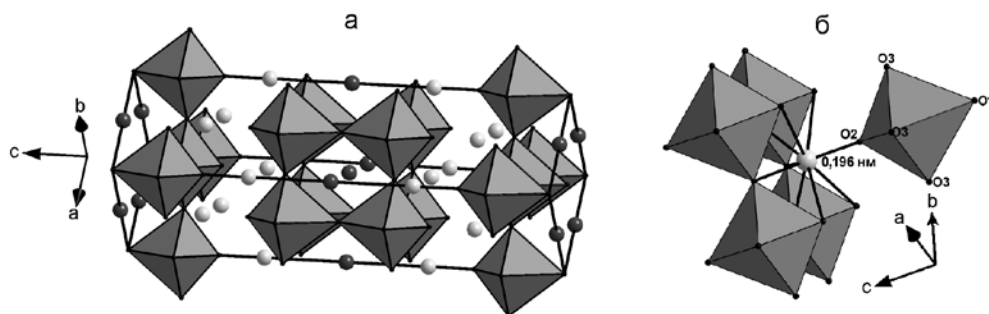


Рис. 5.36. Кристалічна структура $SrLaDySc_2O_7$ у вигляді октаедрів ScO_6 та атомів $(Sr, La)_1$ (темні кружечки) і атомів $(Sr, La, Dy)_2$ (світлі кружечки)) (а) та будова міжблокової границі в ШПС $SrLa_{0,5}Dy_{1,5}Sc_2O_7$ у вигляді октаедрів ScO_6 і атомів $(La, Dy)_2$ (світлий кружечок) (б) [34].

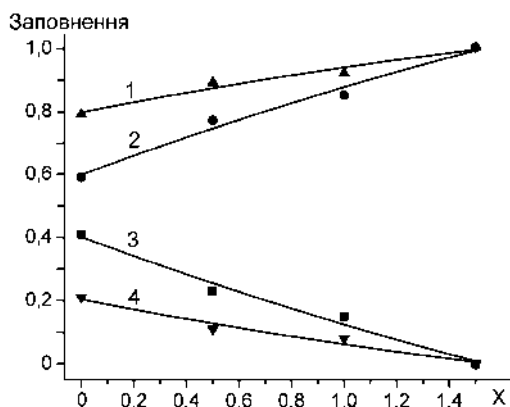


Рис. 5.37. Залежності заповнення в ШПС $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ міжблокової позиції $8i$ атомами РЗЕ ($La + Dy$) (1) і атомами Sr (4) та внутрішньоблокової позиції $4b$ атомами Sr (2) і атомами La (3) від ступеня заміщення атомів La (значення x) [34].

Співставлення заповнюваності атомами Sr , La і Dy міжблокової ($8i$) та внутрішньоблокової ($4b$) позицій в ШПС $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ показало, що зі збільшенням ступеня заміщення атомів La на атоми Dy має місце поступова зміна характеру розподілу атомів Sr та РЗЕ в ШПС: від частково упорядкованого ($x = 0$) до повністю упорядкованого ($x = 1,5$) (рис. 5.37) [34]. Це

відбувається за рахунок входження менших за розміром атомів Dy лише в міжблокову позицію 8i із одночасним зменшенням вмісту великих атомів Sr на межі блоків (рис. 5.37). Одночасно, зі зменшенням вмісту атомів La у фазах $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ його доля в внутрішньоблоковій позиції 4b заповнюється атомами Sr (рис. 5.37). Збільшення вмісту менших атомів Dy в міжблоковій позиції 8i ШПС $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ позиції обумовлює зменшення розмірів поліедрів $A_2\text{O}_9$ (рис. 5.38) [34].

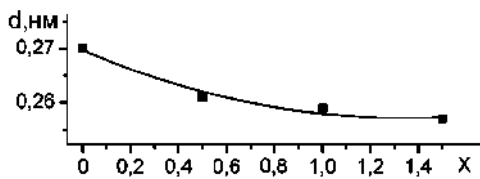


Рис. 5.38. Залежності довжини середньої відстані $A_2 - O$ в поліедрах AO_9 ШПС фаз $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ від ступеня заміщення атомів La (значення x) [34].

Слід 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 $\text{Ln} = \text{Eu}$ [21]. При цьому значення середнього кристалічного йонного радіусу атомів A -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 Sr та РЗЕ в ШПС $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ обумовлений, вірогідно, прагненням відносно невеликих (порівняно із атомами стронцію) атомів РЗЕ заселяти менші за розміром поліедри $A_2\text{O}_9$.

Порівняння величин міжблокових відстаней $A_2 - O_2$ і ступеня деформації (Δ) поліедрів $A_2\text{O}_9$ в ШПС $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ показало різний характер їх залежностей від вмісту атомів Dy. Зокрема, збільшення ступеня ізовалентного заміщення атомів La супроводжується суттєвим (більше ніж в 2 рази) збільшенням ступеня деформації міжблокових поліедрів $A_2\text{O}_9$ з одночасним зменшенням при цьому довжини міжблокової відстані $A_2 - O_2$ (рис. 5.39) [34].

При цьому значення $\Delta(\text{La},\text{Dy})_2\text{O}_9$ для фази $\text{SrLa}_{0,5}\text{Dy}_{1,5}\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($147 \cdot 10^{-4}$) зі ступенем заміщення атомів La близьким до максимально можливого ($x = 1,6$) практично співпадає з таким для крайнього члену ряду незаміщених двошарових скандатів $\text{SrTb}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($149 \cdot 10^{-4}$ [21]). Крім того, слід відзначити, що зі збільшенням ступеня ізовалентного заміщення атомів La довжина

міжблокової відстані $A2 - O2$ в поліедри $A2O_9$ ШПС $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ наближається до мінімально відомих відстаней $Dy - O$ ($\sim 0,2$ нм). Послідовне зменшення міжблокової відстані $A2 - O2$ в ряду скандатів $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ є, на думку [34] також і причиною поступового витіснення великих йонів Sr^{2+} із міжблокового простору (позиція $8i$) у внутрішньоблокові кубооктаедричні пустоти перовськітоподібного блоку (позиція $4b$) (рис. 5.37), результатом чого є зміна частково упорядкованого розміщення атомів Sr і РЗЕ у ШПС $SrLa_2Sc_2O_7$ на повністю упорядковане у ШПС $SrLa_{0,5}Dy_{1,5}Sc_2O_7$.

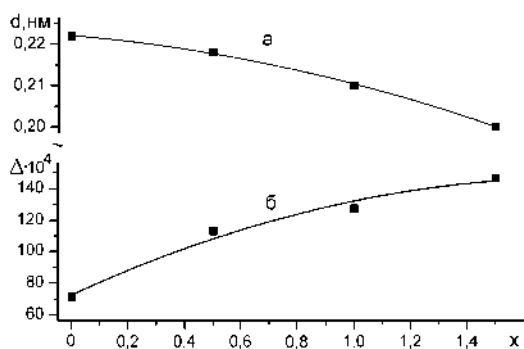


Рис. 5.39. Залежності довжини міжблокової відстані $A2 - O2$ (а) та ступеня деформації міжблокових поліедрів $A2O_9$ в ШПС фаз $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ (б) від ступеня заміщення атомів La (значення x) [34].

Зі збільшенням вмісту великих атомів Sr у внутрішньоблокових кубооктаедрах $A1O_{12}$ їх розміри та ступень деформації зростають, причому основний вклад в зростання середньої відстані $A1 - O$ вносить суттєве (на $0,026$ нм) збільшення відстаней $A1 - 8O3$. Це дозволило [34] інтерпретувати координаційне число атомів типу $A1$ в поліедрах $A1O_{12}$ ШПС $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ ($x = 0,5, 1$ та $1,5$) як $4 + 8$.

Аналіз одержаних експериментальних даних про зміни в будові ШПС в ряду скандатів $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ дає підстави для висновку, що однією з основних причин руйнування ШПС при $x > 1,6$ є дестабілізація міжблокової “зшивки” з шару поліедрів $A2O_9$ внаслідок зростання їх деформованості та зменшення міжблокової відстані $A2 - O2$, яке наближає двовимірну будову ШПС до термодинамічно значно стабільнішої тривимірної структури.

Співставлення особливостей будови ШПС двошарових скандатів $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ та одношарових скандатів $SrLa_{1-x}Gd_xScO_4$ [15] показало, що при ізовалентному заміщенні атомів РЗЕ характер змін ступенів деформації міжблокових поліедрів AO_9 відрізняється. На думку авторів [34] ймовірною

причиною цього є наявність в двошаровій ШПС сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ двох типів поліедрів атомів типу A : внутрішньоблокових $A1O_{12}$ та зовнішньоблокових $A2O_9$, в той час як в одношаровій ШПС є лише один тип поліедрів атомів типу A – зовнішньоблоковий AO_9 . Це відкриває можливість впорядкованого перерозподілу атомів Sr, La і Dy між поліедрами $A1O_{12}$ та $A2O_9$ в двошаровій ШПС $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ і призводить збільшення $\Delta A2O_9$ при збільшенні ступеня ізовалентного заміщення атомів La.

Система $SrEu_{2-x}Dy_xSc_2O_7$

Враховуючи умови існування фаз $SrEu_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ з ШПС ($0 \leq x \leq 0,5$), в роботі [35] проведено визначення будови ШПС фаз $SrEu_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ зі ступенями заміщення атомів європію $x = 0,25$ та $x = 0,5$.

На початковому етапі був проведений розрахунок 2 моделей кристалічної структури ізовалентнозаміщених фаз складу $SrEu_{1,75}Dy_{0,25}Sc_2O_7$ та $SrEu_{1,5}Dy_{0,5}Sc_2O_7$: першої - в ромбічній просторовій групі вихідної незаміщеної сполуки $SrEu_2Sc_2O_7$ $Fmmm$ [21] та другої - в найбільш поширеній тетрагональній просторовій групі $I4/mmm$ сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ [36]. Однак уточнення повної сукупності структурних параметрів (координатних, теплових, текстурних, тощо) обох цих моделей структури вищезазначених фаз показало незадовільне значення факторів недостовірності ($R_B > 0,12$ для ромбічної моделі та $R_B > 0,2$ для тетрагональної моделі). Дані рентгенофазового аналізу про належність $SrEu_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ з $0 < x \leq 0,5$ до сімейства сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з ШПС та вищезазначені результати структурних розрахунків дали авторам [35] підстави для гіпотези, що кожна з фаз $SrEu_{1,75}Dy_{0,25}Sc_2O_7$ та $SrEu_{1,5}Dy_{0,5}Sc_2O_7$ одночасно містить дві поліморфні модифікації з ШПС, які належать до взаємозв'язаних ромбічної $Fmmm$ та тетрагональної $I4/mmm$ просторових груп. Структурні розрахунки за програмою, що базується на алгоритмах Рітвельда для багатофазних зразків, переконливо підтвердили диморфність $SrEu_{1,75}Dy_{0,25}Sc_2O_7$ та $SrEu_{1,5}Dy_{0,5}Sc_2O_7$ [35] (фактори недостовірності R_B за 78 наявними на дифрактограмах відбиттями складають, відповідно, 0,043 та

0,053). Тобто, заміщення в ШПС $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ атомів Eu меншими атомами Dy призводить до утворення диморфних зразків $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$, які містять одночасно дві поліморфні модифікації $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з ШПС, а саме: модифікацію з ромбічною сингонією (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) та модифікацію з тетрагональною (пр. гр. $I4/m\bar{3}m$) сингонією. Визначений при розрахунку структури склад обох модифікацій $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ в межах похибки визначення відповідає експериментально заданому [35].

Принцип побудови ШПС обох поліморфних модифікацій $\text{SrEu}_{1,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Sc}_2\text{O}_7$ та $\text{SrEu}_{1,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Sc}_2\text{O}_7$ загальнотиповий для двошарових сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$. Їх ШПС складається з двовимірних (нескінчених в площині XY) перовськітоподібних блоків, кожен з яких містить два шари деформованих октаедрів ScO_6 (рис. 5.40а). Суміжні перовськітоподібні блоки зміщені один відносно іншого вздовж діагоналі площини XY на півребра перовськітового куба. Октаедри ScO_6 в блоках сполучені між собою тільки вершинами, при цьому кожний октаедр ScO_6 має п'ять спільних вершини з октаедрами того ж двошарового блоку.

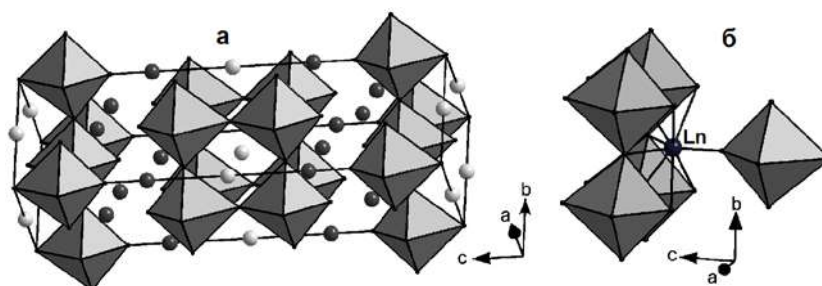


Рис. 5.40. Кристалічна структура ромбічної модифікації $\text{SrEu}_{1,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Sc}_2\text{O}_7$ у вигляді октаедрів ScO_6 та атомів Sr (світлі кружечки), Eu, Dy (темні кружечки) (а); будова міжблокової границі в ШПС тетрагональної модифікації $\text{SrEu}_{1,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Sc}_2\text{O}_7$ у вигляді октаедрів ScO_6 та атомів Eu, Dy (темний кружечок) (б) [35].

Між блоками розташований міжблоковий шар поліедрів $(\text{Eu,Dy})\text{O}_9$, який утримує блоки за допомогою зв'язків $-\text{O}-(\text{Eu,Dy})-\text{O}-$. Вісім атомів оксигену поліедру $(\text{Eu,Dy})\text{O}_9$ належать до того ж блоку, що і центральні атоми (Eu,Dy), а дев'ятий атом оксигену O_2 є спільним аніоном з октаедром ScO_6 суміжного

перовськітоподібного блоку (рис. 5.40б). В поліедри $(\text{Eu,Dy})\text{O}_9$ чотири атоми O_2 знаходяться значно далі (0,289 – 0,290 нм) від атомів (Eu,Dy) ніж чотири атоми O_3 (0,245 – 0,248 нм), тому (приймаючи до уваги дуже короткий міжблоковий зв'язок $(\text{Eu,Dy}) - \text{O}_2$ (0,191 – 0,196 нм)) координаційне число атомів РЗЕ в поліедри $(\text{Eu,Dy})\text{O}_9$ можна розглядати як $1 + 4 + 4$ [35].

В двошаровій ШПС обох модифікацій $\text{SrEu}_{1,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Sc}_2\text{O}_7$ та $\text{SrEu}_{1,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Sc}_2\text{O}_7$ (як і в ШПС $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [21]) катіони Sr^{2+} розташовані всередині перовськітоподібного блоку, а їх координаційний поліедр являє собою деформований кубооктаедр SrO_{12} [35].

Співставлення структурних параметрів обох модифікацій $\text{SrEu}_{1,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Sc}_2\text{O}_7$, $\text{SrEu}_{1,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Sc}_2\text{O}_7$ та незаміщеного скандату $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [21] показало, що введення в A -позицію ШПС $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ менших, ніж атом Європію, атомів диспрозію збільшує ступень деформації міжблокових поліедрів LnO_9 (до $143 - 144 \cdot 10^{-4}$) та досить сильно скорочує довжину міжблокового зв'язку $\text{Ln} - \text{O}_2$ (до 0,191(2) – 0,193(2) нм) [35].

Слід відзначити, що для обох модифікацій фази $\text{SrEu}_{1,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Sc}_2\text{O}_7$ з максимально можливим ступенем заміщення атомів Європію величини довжини міжблокової відстані $(\text{Eu,Dy}) - \text{O}_2$ (0,191(2) – 0,193(2) нм) та ступеня деформації поліедрів $(\text{Eu,Dy})\text{O}_9$ ($143 - 144 \cdot 10^{-4}$) [35] близькі до таких величин для крайнього члену ряду двошарових скандатів стронцію-РЗЕ – $\text{SrTb}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (відповідно 0,191(3) нм та $149 \cdot 10^{-4}$ [21]).

Зростання ступеня деформації поліедрів $(\text{Eu,Dy})\text{O}_9$ зі збільшенням ступеня заміщення атомів Dy збільшує напруженість в міжблоковому просторі ШПС $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$. В той же час зближення суміжних двовимірних перовськітоподібних шарів зв'язаних вершинами октаедрів ScO_6 наближає будову ШПС $\text{SrEu}_{1,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Sc}_2\text{O}_7$ та $\text{SrEu}_{1,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Sc}_2\text{O}_7$ до будови тривимірного термодинамічно стабільного перовськіту. Перевищення ж межі ізовалентного заміщення атомів Eu призводить в решті решт до з'єднання вершинами октаедрів ScO_6 суміжних блоків з утворенням замість двовимірних блоків з

двох шарів октаедрів ScO_6 тривимірного каркасу перовськіту (появи фази зі структурою перовськіту) [35].

В цілому, сумарний вплив вищезазначених факторів призводить до дестабілізації та руйнації ШПС і дало підстави для висновку, що саме ці фактори обмежують розмір області фаз з ШПС в системі $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0,5$) та обумовлюють неможливість існування скандату $\text{SrDy}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [35].

Співставлення особливостей будови ШПС $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ [35] та $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ [34] показало аналогічний характер змін довжин міжблокових відстаней $A - O$ та ступіней деформації міжблокових поліедрів ΔAO_9 при збільшенні ступеня ізовалентного заміщення атомів РЗЕ (рис. 5.41). Слід відзначити для $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ та $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ максимальні значення ΔAO_9 близькі та незалежні від типу РЗЕ ($143-147 \cdot 10^{-4}$), а також близькі до ΔAO_9 для крайнього члену ряду двошарових скандатів Sr-РЗЕ – $\text{SrTb}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($149 \cdot 10^{-4}$ [21]). Ймовірно такий же максимальний порядок величин ΔAO_9 слід очікувати і у решти твердих розчинів $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}_x^1\text{Sc}_2\text{O}_7$ з ШПС.

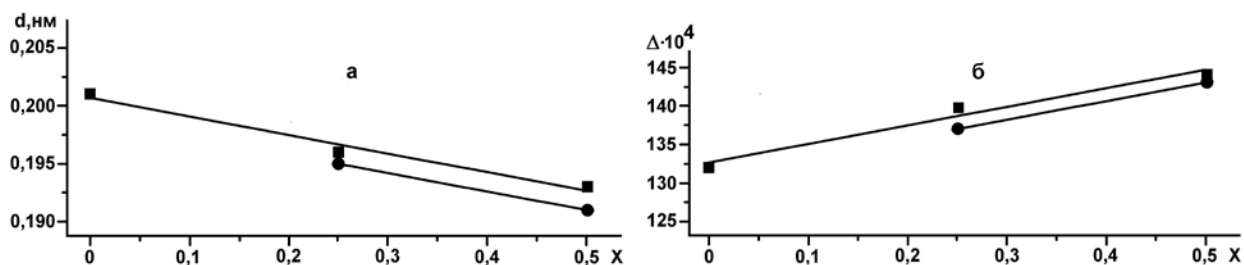


Рис. 5.41. Залежності довжини міжблокового зв'язку Ln – O (а) та ступеня деформації (Δ) міжблокових поліедрів LnO_9 в ШПС $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ від ступеня заміщення атомів Європію (x) (б) (■ – ромбічна модифікація, ● – тетрагональна модифікація).

Як показано в [34], ізоморфне заміщення атомів La на атоми Dy в ромбічній ШПС $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ не змінює поліморфний склад твердого розчину $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$. Це дало підстави авторам [35] для припущення, що власне ізоморфне заміщення не є основним фактором диморфності в системі $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$. Вірогідним чинником появи тетрагональної модифікації $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ на їх думку може бути відносно низька температурна

стабільність ромбічної модифікації $\text{SrEu}_{1,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Sc}_2\text{O}_7$ та $\text{SrEu}_{1,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Sc}_2\text{O}_7$, яка при температурах синтезу частково переходить в модифікацію з тетрагональною ШПС. Втім причина та механізм утворення тетрагональної поліморфної модифікації $\text{SrEu}_{1,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Sc}_2\text{O}_7$ та $\text{SrEu}_{1,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Sc}_2\text{O}_7$ потребує окремого додаткового дослідження.

Системи $\text{BaLn}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$)

Дифрактограми фаз з ШПС складу $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з $0 < x \leq 1,0$ та $\text{BaGd}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з $0 < x \leq 0,4$ аналогічні таким для відповідних незаміщених $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ з ШПС і добре індексуються в тетрагональній сингонії [37,38]. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах $\text{BaLn}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ та негативний тест на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання дозволили авторам [37,38] однозначно віднести ШПС фаз $\text{BaLn}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$) до центросиметричної групи $P4_2/mnm$.

Виходячи з даних про розмір області з ШПС у системах $\text{BaLn}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$) об'єктами дослідження впливу ізовалентного заміщення атомів Ln атомами Dy на будову ШПС були вибрані фази складу $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з x рівним 0,2, 0,4, 0,5, 0,6, 0,8, 1,0 [37] та $\text{BaGd}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з $x = 0,2$ і $0,4$ [38]

Оцінку координатних параметрів атомів для початкових моделей структур $\text{BaLn}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$) проведено в [37,38] за відомими структурними даними для $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ та $\text{BaGd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із двошаровою ШПС [22] (пр. гр. $P4_2/mnm$). Зіставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність.

ШПС фаз $\text{BaLn}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$) аналогічна ШПС незаміщених $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$) [22] і утворена двовимірними (нескінченими в площині XY) перовськітоподібними блоками товщиною в два шари з'єднаних вершинами деформованих октаедрів ScO_6 (рис. 5.42). В напрямку діагоналі площини XY сусідні блоки зміщені на півребра перовськітового кубу і чергуються один з іншим вздовж вісі Z (рис. 5.42) [37,38].

Безпосереднього зв'язку між октаедрами суміжних блоків немає, між ними розташований шар поліедрів $(Ln,Dy)O_9$, а блоки утримуються разом за допомогою міжблокових зв'язків $-O-(Gd,Dy)-O-$ (рис. 5.42а). Необхідність утворення такого типу зв'язків обумовлює зсув атомів Ln та Dy з кубооктаедричних пустот майже до межі перовськітоподібного блока (рис. 5.42б). З цієї причини їх координаційне число знижується до 9.

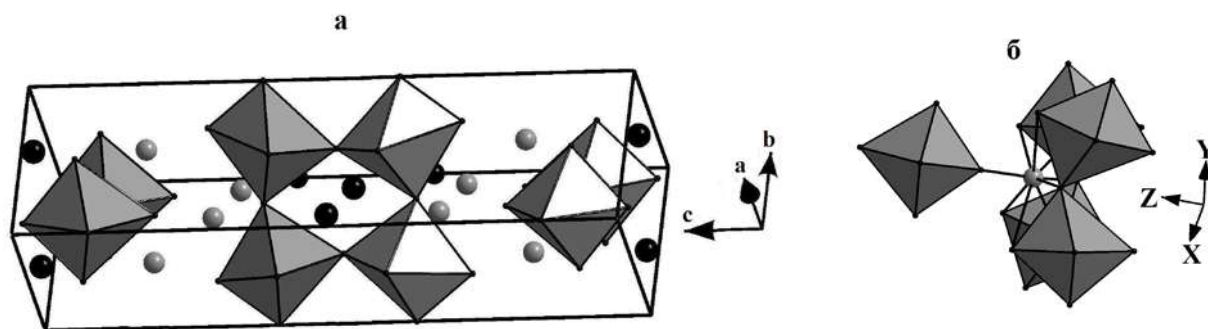


Рис. 5.42. Кристалічна структура $BaLa_{1,6}Dy_{0,4}Sc_2O_7$ у вигляді октаедрів ScO_6 та атомів Ba (чорні кружечки) і атомів La, Dy (сірі кружечки) (а); будова міжблокової границі в ШПС $BaGd_{1,8}Dy_{0,2}Sc_2O_7$ у вигляді октаедрів ScO_6 та атомів Gd та Dy (сірий кружечок) (б) [37,38].

В оточення атомів Ln та Dy входять вісім атомів кисню того ж самого перовськітоподібного блока на відстанях 0,236 – 0,344 нм і один (O2) атом кисню суміжного блока (рис. 5.42). В поліедрі $(Ln,Dy)O_9$ два атоми O2 знаходяться значно далі (0,341(2) – 0,344(3) нм) від атома РЗЕ, ніж решта атомів кисню, тому координаційне число атомів РЗЕ можна інтерпретувати як $7 + 2$.

Аналіз заселення кристалографічних позицій $4f$ та $8j$ атомами Ba та РЗЕ в ШПС скандатів $BaLn_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ ($Ln = La, Gd$) був проведений в [37,38] також шляхом розрахунку величини сум валентностей зв'язків (СВЗ) цих атомів в поліедрах MeO_9 та MeO_{12} за методикою [27]

Як видно з даних табл. 5.3 величини СВЗ атомів Ba та РЗЕ в гіпотетичних поліедрах BaO_9 та LnO_{12} суттєво відмінні від їх хімічних валентностей, в той час як при локалізації атомів Ba в позиції $4f$, а атомів РЗЕ в позиції $8j$ величини СВЗ цих елементів набагато ближчі до їх хімічних валентностей. Це свідчить

про повністю впорядкований розподіл атомів Ва та РЗЕ у ШПС $BaLn_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ ($Ln = La, Gd$) із розташуванням атомів Ва лише у внутрішньоблокових кубооктаедричних пустотах перовськітоподібного блоку (поліедр BaO_{12}), а атомів РЗЕ тільки у поліедрах $(Ln,Dy)O_9$ на межі блоку. Аналогічний спосіб розподілу атомів Ва та Ln має місце і в ШПС незаміщених $BaLn_2Sc_2O_7$ [22].

Таблиця 5.3.

Розраховані величини сум валентностей зв'язків (СВЗ) для атомів Ва та РЗЕ в поліедрах MeO_n ШПС $BaLn_2Sc_2O_7$ і $BaLn_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ ($Ln = La, Gd$).

x	$R_0 (La_{2-x}Dy_x)$, нм	СВЗ			
		Позиція 4f		Позиція 8j	
		Поліедр		Поліедр	
		BaO_{12}	LnO_{12}	BaO_9	LnO_9
		$BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$			
0 – 1,0	0,2172 – 0,20865	2,10 – 2,22	1,26 – 1,62	3,88 – 4,49	2,58 – 2,86
		$BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$			
0 – 0,4	0,2065 – 0,2052	1,84 – 1,98	0,98 – 1,09	5,24 – 5,59	2,89 – 2,98

Примітка. Величина R_0 для зв'язку Ва – О становить 0,2285 нм, для зв'язку La – О $R_0 = 0,2172$ нм, для зв'язку Dy – О $R_0 = 0,2001$ нм, для зв'язку Gd—О $R_0 = 0,2065$ нм [27].

Довжина єдиного міжблокового зв'язку $(Ln, Dy) - O_2$ найменша в поліедри $(Ln,Dy)O_9$ ШПС $BaLn_{2-x}Dy_xSc_2O_7$, знаходиться в інтервалах 0,227 – 0,214 нм ($Ln = La$), 0,209 – 0,208 нм ($Ln = Gd$), близька до мінімально відомих відстаней $(Ln, Dy) - O$ і значно коротша за відомі відстані Ва – О. Це підтверджує зроблений на підставі результатів розрахунку СВЗ висновок про повністю впорядковане розташування атомів Ва та РЗЕ у ШПС $BaLn_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ ($Ln = La, Gd$) із локалізацією атомів Ва лише у внутрішньоблоковому просторі перовськітоподібного блока, де їх координаційний поліедр являє собою деформований кубооктаедр BaO_{12} , а атомів РЗЕ лише у поліедрах $(Ln,Dy)O_9$ на границях перовськітоподібних блоків. Згідно [37,38] повністю упорядкований

розподіл атомів Ва та РЗЕ у двошаровій ШПС $BaLn_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ можна пояснити геометричним фактором, а саме: значно більшим розміром поліедрів MeO_{12} ніж поліедрів MeO_9 . Аналіз одержаних в [37] даних про будову ШПС фаз $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ та скандату $BaLa_2Sc_2O_7$ [22] показав, що поступова заміна атомів La на атоми Dy призводить до зменшення довжини міжблокової відстані (La,Dy) – O2 (зближення суміжних блоків), збільшення ступеня деформації міжблокових поліедрів (La,Dy)O₉ і до зменшення ступеня деформації октаедрів ScO₆ в ШПС (рис. 5.43).

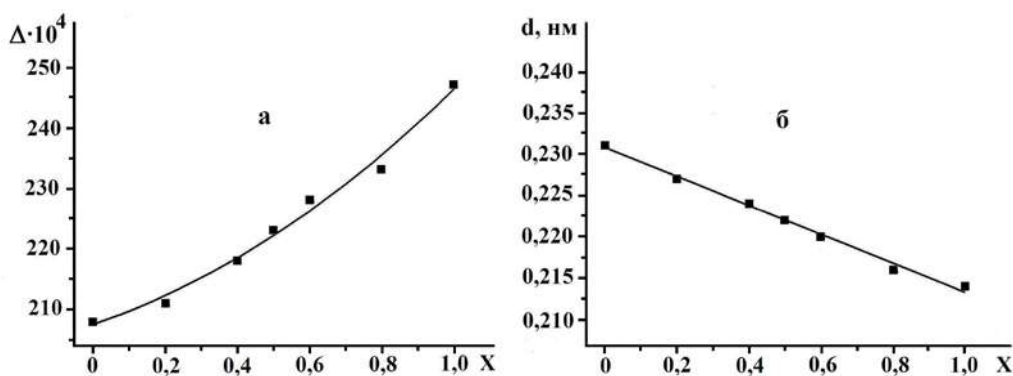


Рис. 5.43. Залежності ступеня деформації міжблокових поліедрів (La,Dy)O₉ (а) та довжини міжблокового зв'язку (La,Dy) – O2 (б) в ШПС $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ від ступеня заміщення атомів лантану (значення x) [37].

Зменшення відстані між перовськітоподібними блоками наближає будову двовимірної ШПС до будови тривимірного, термодинамічно більш стабільного перовськіту, що поряд зі збільшенням ступеня деформації міжблокових поліедрів (La,Dy)O₉, призводить до дестабілізації ШПС $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ і дало підстави для висновку, що саме ці фактори обумовлюють обмеженість області твердих розчинів $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ з ШПС та відсутність сполуки $BaDy_2Sc_2O_7$ з ШПС. Вищенаведене підтверджується появою фази зі структурою перовськіту в зразках $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ з $x > 1$.

Аналіз наведених у роботі [38] даних про будову структури фаз $BaGd_{1,8}Dy_{0,2}Sc_2O_7$ і $BaGd_{1,6}Dy_{0,4}Sc_2O_7$, а також структурних даних для скандату $BaGd_2Sc_2O_7$ [22] виявив, що заміщення атомів Gd на менші атоми Dy в ШПС

$\text{BaGd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ зумовлює зростання ступеня деформації міжблокових поліедрів $(\text{Gd,Dy})\text{O}_9$ (рис. 5.44).

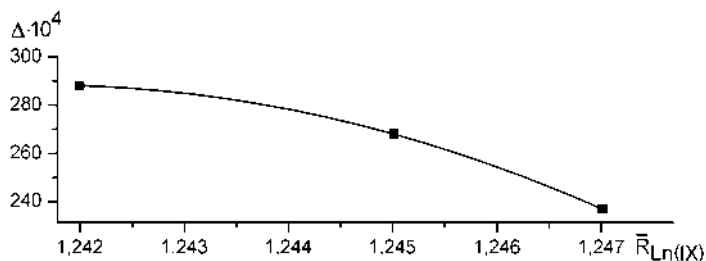


Рис. 5.44. Залежність ступеня деформації міжблокових поліедрів LnO_9 від величини середнього йонного радіуса атомів РЗЕ у двошаровій ШПС $\text{BaGd}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ [38]

Слід відзначити, що в ряду незаміщених скандатів $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$) з ШПС максимальні значення ΔLnO_9 спостерігаються у кінцевих членів ряду ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) і є одними з найвищих серед сполук сімейства $A_{n+1}B_n\text{O}_{3n+1}$ [22]. Подальше (при $x > 0,4$) збільшення ступеня деформації міжблокових поліедрів $(\text{Gd,Dy})\text{O}_9$ спричинятиме таке зростання напруженості в міжблоковому просторі ШПС $\text{BaGd}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$, яка руйнує її. Це вказує на те, що саме зростання ступеня деформації міжблокових поліедрів $(\text{Gd,Dy})\text{O}_9$ є тим фактором, який зумовлює обмеженість області твердих розчинів $\text{BaGd}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з ШПС ($0 < x \leq 0,4$) і неможливість утворення скандату $\text{BaDy}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із ШПС [37,38].

Входження менших атомів Dy в ШПС $\text{BaGd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ практично не змінює довжину міжблокової відстані $(\text{Gd,Dy}) - \text{O}$, хоча в ШПС La-вмісних твердих розчинів $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ має місце її зменшення зі збільшенням ступеня заміщення атомів La [37]. Імовірною причиною цієї відмінності є той факт, що довжина міжблокової відстані $\text{Gd} - \text{O}$ для $\text{BaGd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ вже є найменшою серед усіх відомих індивідуальних скандатів $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$) з ШПС [22]. Подальше зменшення довжини відстані між блоками спричинить з'єднання суміжних двошарових перовськітоподібних блоків і перетворення двовимірної ШПС у тривимірну структуру перовськіту.

Системи $\text{BaLn}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$)

Проведені авторами робіт [39,40] дослідження показали існування в системах $\text{BaLn}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) широкої області твердих розчинів з двошаровою ШПС при $0 \leq x \leq 1,8$.

Дифрактограми $\text{BaLn}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС подібні до дифрактограми двошарових $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ [23-25], а індексування показало належність їх ШПС до тетрагональної сингонії [39,40]. Систематика погасань відбиттів і тест на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання однозначно свідчать про належність ШПС фаз $\text{BaLn}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) (як і вихідних сполук $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$) до центросиметричної просторової групи $P4_2/mnm$.

Первинну оцінку координат атомів для вихідних моделей ШПС фаз $\text{BaLa}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 0,5, 1,0, 1,6, 1,8$) та $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 0,5, 1,0, 1,5, 1,8$) проведено в [39,40] за відомими даними для $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ [25] (пр. гр. $P4_2/mnm$). Співставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність. Уточнені при розрахунку структури складу фаз $\text{BaLn}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС в межах похибки визначення відповідають експериментально заданим.

Близькість факторів атомного розсіювання атомів барію, лантану, неодиму і самарію обумовила неможливість визначення лише із дифрактометричних даних способу їх локалізації в ШПС $\text{BaLn}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$). Характер розподілу атомів Ba та РЗЕ між кристалографічними позиціями $4f$ та $8j$ в їх ШПС був проаналізований в роботах [39,40] шляхом розрахунку величин сум валентностей зв'язків (СВЗ) цих атомів в можливих поліедрах BaO_9 , BaO_{12} та $(\text{Ln}_{2-x}\text{Sm}_x)\text{O}_9$ і $(\text{Ln}_{2-x}\text{Sm}_x)\text{O}_{12}$ за методикою [27] (табл. 5.4). Як видно з даних табл. 5.4, величини СВЗ атомів барію та РЗЕ в гіпотетичних поліедрах BaO_9 та LnO_{12} суттєво відрізняються від їх хімічних валентностей, в той час як при розташуванні атомів барію в позиції $4f$, а атомів РЗЕ в позиції $8j$ величини СВЗ цих елементів набагато ближчі до їх валентностей.

Розрахункові значення СВЗ атомів Ва і Ln в поліедрах MeO_n ШПС

x	$R_0 (Ln_{2-x}Sm_x)$, нм	СВЗ			
		Поліедр		Поліедр	
		BaO ₁₂	LnO ₁₂	BaO ₉	LnO ₉
		$BaLa_{2-x}Sm_xIn_2O_7$			
0 – 1,8	0,2172 – 0,20964	1,90 – 2,04	1,42 – 1,19	3,77 – 4,3	2,56 – 2,78
		$BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$			
0 – 1,8	0,2105 – 0,20897	1,52 – 1,90	0,92 – 1,14	4,29 – 5,21	2,64 – 3,10

Примітка: для зв'язку Ва – О $R_0 = 0,2285$ нм, для зв'язку La – О $R_0 = 0,2172$ нм, для зв'язку Nd – О $R_0 = 0,2105$ нм, для зв'язку Sm – О $R_0 = 0,2088$ нм [27].

Результати розрахунків вказали на повністю упорядкований розподіл атомів Ва та РЗЕ у ШПС $BaLn_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ із локалізацією атомів Ва лише у внутрішньоблокових кубооктаедрах BaO₁₂ а атомів РЗЕ лише у поліедрах LnO₉ на межі блоку [39,40]. На думку авторів цих робіт причиною цього є прагнення менших атомів РЗЕ заселяти менші за розміром поліедри MeO_9 .

Будова ШПС ізовалентно заміщених твердих розчинів $BaLn_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ з ШПС аналогічна такій для незаміщених індатів $BaLn_2In_2O_7$. Її основними структурними одиницями є двовимірні перовскітоподібні блоки з двох шарів зв'язаних вершинами деформованих октаедрів InO₆ [39,40] (рис. 5.45). В напрямку діагоналі площини XY суміжні блоки зміщені один відносно іншого на півребра перовскітового кубу і чергуються один з одним. Сусідні блоки розділені шаром поліедрів LnO₉ і утримуються разом через міжблокові зв'язки – О – Ln – О – .

В поліедрі LnO₉ вісім з дев'яти атомів кисню належать до того ж блоку, що і центральний атом Ln, а останній атом кисню (O(2)) спільний з суміжним блоком (рис. 5.45). Довжина цього міжблокового зв'язку Ln – O2 наближається до мінімально відомих відстаней Ln – О (табл. 5.5). Це корегує з даними СВЗ про неможливість знаходження великих атомів Ва в позиції δ_j в

поліедрах MeO_9 між перовськітоподібними блоками [39,40]. В поліедри LnO_9 два атоми O_2 розташовані на значно більших відстанях від атому РЗЕ ніж решта, тому координаційне число атомів РЗЕ можна розглядати як $7 + 2$.

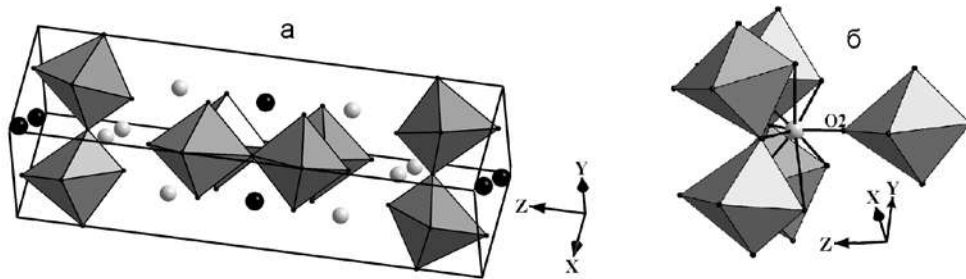


Рис. 5.45. ШПС $BaNd_{1,5}Sm_{0,5}In_2O_7$ у вигляді октаедрів InO_6 та атомів (Nd,Sm) (світлі кружечки) і Ba (темні кружечки) (а) та будова міжблокової границі в ШПС $BaNd_{0,5}Sm_{1,5}In_2O_7$ у вигляді октаедрів InO_6 та атомів (Nd,Sm) (сірий кружечок) (б) [40].

Таблиця 5.5.

Деякі структурні дані $BaLn_2In_2O_7$, $Ba_{1-x}Sr_xLn_2In_2O_7$ і $BaLn_{2-x}Ln^I_xIn_2O_7$ з ШПС.

Склад	Просторова група	Значення x	$\Delta LnO_9 \cdot 10^4$	Міжблокова відстань	
				$Ln - O_2$	
$BaLn_2In_2O_7$ [25]	$P4_2/mnm$	La – Nd	234 – 279	$Ln - O_2$	0,230(2) – 0,223(2)
$Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ [31]	$P4_2/mnm$	$x = 0$	234	La – O_2	0,230(2)
	$Fmmm$	$0 < x \leq 0,75$	74 – 90	La2 – O_2	0,238(2) – 0,215(2)
$Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ [32,33]	$P4_2/mnm$	$0 \leq x \leq 0,2$	279 – 287	Nd – O_2	0,223(2) – 0,214(1)
$BaLa_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ [39]	$P4_2/mnm$	$0 \leq x \leq 1,8$	234 – 250	$Ln - O_2$	0,230(2) – 0,214(1)
$BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ [40]	$P4_2/mnm$	$0 \leq x \leq 1,8$	279 – 340	$Ln - O_2$	0,223(2) – 0,206(2)

Аналіз величин ступеня деформації поліедрів $(Ln,Sm)O_9$ та довжин міжблокових зв'язків $(Ln,Sm) - O_2$ в ШПС $BaLn_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ показав, що заміщення атомів Nd на менші атоми Sm призводить до суттєвого (з $279 \cdot 10^{-4}$ до $\sim 340 \cdot 10^{-4}$) зростання ступеня деформації міжблокових поліедрів $(Nd,Sm)O_9$, а також до значного зменшення довжини міжблокового зв'язку $(Ln,Sm) - O_2$ (з 0,230(2) нм до 0,214(1) нм для $Ln = La$ та з 0,223(2) нм до 0,206(2) нм $Ln = Nd$) [39,40] (рис. 5.46, 5.47, табл. 5.5). Слід відзначити, що величина ступеня деформації міжблокових поліедрів $(Nd,Sm)O_9$ для фази $BaNd_{0,2}Sm_{1,8}In_2O_7$ з

максимальним ступенем заміщення атомів Nd ($\sim 340 \cdot 10^{-4}$) (табл. 5.5) близька до найбільших відомих значень для сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з ШПС.

Такі зміни в будові ШПС $BaLn_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ наближають її будову до тривимірної будови перовськіту і дали підставу авторам робіт [39,40] для висновку, що вони є одними із основних факторів, які обмежують ($0 \leq x \leq 1,8$) розмір області фаз $BaLn_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ з ШПС та відсутність сполуки $BaSm_2In_2O_7$.

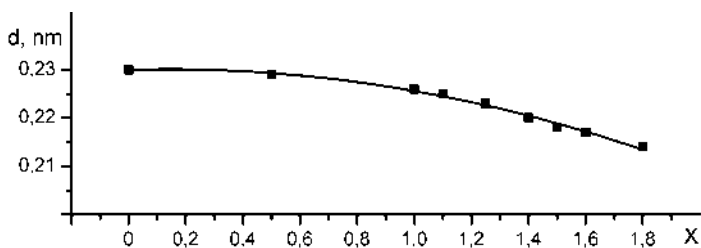


Рис. 5.46. Залежність довжини міжблокового зв'язку Ln – O в ШПС $BaLa_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ від ступеня заміщення атомів La (значення x) [39].

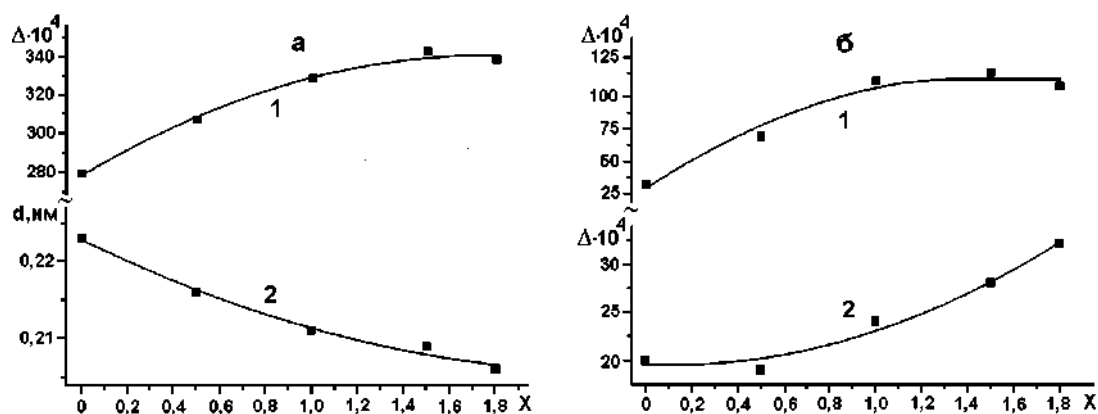


Рис. 5.47. Залежності ступеня деформації (Δ) поліедрів $(Nd,Sm)O_9$ (1) та довжини міжблокового зв'язку $(Nd,Sm) - O_2$ (2) в ШПС $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ від ступеня заміщення атомів Nd (значення x) (а); залежності ступеня деформації (Δ) поліедрів BaO_{12} (1) і InO_6 (2) в ШПС $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ від ступеня заміщення атомів Nd (значення x) (б) [40].

Збільшення вмісту менших атомів Sm в міжблокових поліедрах $(Ln,Sm)O_9$ впливає також і на будову перовськітоподібного блоку ШПС, зокрема збільшує приблизно в 1,5 рази деформацію внутрішньоблокових поліедрів BaO_{12} (рис. 5.47).

Виявлені в [39,40] кореляції будова ШПС – склад для $\text{BaLn}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ в цілому аналогічні таким для індивідуальних індатів $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, - \text{Nd}$) [25] та фаз на їх основі. Зокрема, зменшення величини кристалічного йонного радіусу міжблокових атомів РЗЕ в індатах $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ln}_2\text{In}_2\text{O}_7$ та $\text{BaLn}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ призводить до поступового зменшення як довжини міжблокового зв'язку $\text{Ln} - \text{O}_2$, так і до зростання ступеня деформації міжблокових поліедрів LnO_9 (рис. 5.48, табл. 5.5). В той же час слід відзначити, що найбільш екстремальні значення ΔLnO_9 і міжблокової відстані $\text{Ln} - \text{O}_2$ в ШПС фаз $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ дають підстави очікувати наявність у них також екстремальних параметрів їх властивостей.

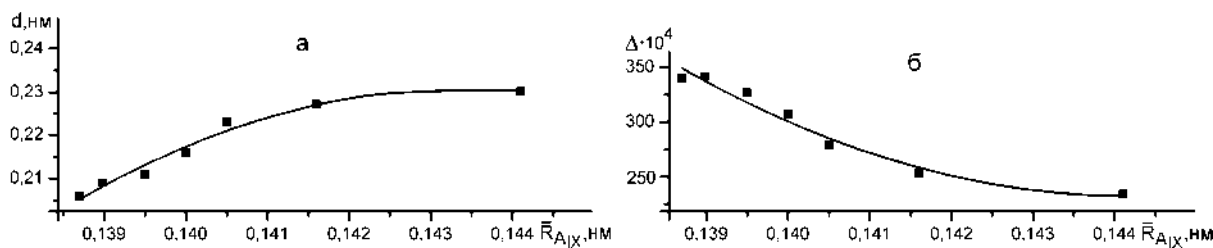


Рис. 5.48. Залежності довжини міжблокового зв'язку $\text{Ln} - \text{O}_2$ (а) та ступеня деформації (Δ) поліедрів LnO_9 (б) від величини середнього кристалічного йонного радіусу атомів РЗЕ в ШПС $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) і $\text{BaLn}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ [40].

5.1.2.1.3 Кристалічна структура $A^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$.

Ефективним засобом впливу на кристалічну будову та структурно залежні властивості оксидних сполук є ізоморфні заміщення атомів в їх структурі. Оскільки основою ШПС є оксигенооктаедричний каркас атомів типу B , безумовний інтерес становило визначення характеру впливу заміщення атомів типу B на будову двошарової ШПС сполук типу $A_{n+1}B_n\text{O}_{3n+1}$.

Особливий інтерес становить синтез змішаних сполук $A^{\text{II}}\text{Ln}_2B^{\text{III}}B^{*\text{III}}\text{O}_7$ із суттєвою розмірною невідповідністю A - і B -підгруп їх ШПС, оскільки властивості оксидних функціональних матеріалів в значній мірі обумовлені деформацією їх кристалічної структури.

В роботах [41-44] проведено визначення будови двошарової кристалічної структури фаз $A^{II}La_2Sc_{2-x}In_xO_7$ ($A^{II} = Sr, Ba$) та пошук взаємозв'язків склад – особливості будови їх ШПС.

Система $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$

Дифрактограми $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$ з ШПС ($0 \leq x \leq 0,4$) подібні дифрактограмам двошарових $SrLn_2Sc_2O_7$ з ШПС ($Ln = La - Tb$) [21], а їх індексування показало належність ШПС $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$ до ромбічної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах та результати тесту на генерацію сигналу другої оптичної гармоніки лазерного випромінювання дали підставу для однозначного висновку про належність ШПС фаз $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$ до центросиметричної просторової групи симетрії $Fmmm$ [41].

Для встановлення впливу ізовалентного заміщення атомів Sc на будову ШПС в роботі [41] 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 Sc (x) рівними 0,2 та 0,4. Початкову оцінку 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. $Fmmm$) [21]. Співставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність.

ШПС фаз $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$ типова для двошарових представників сімейства сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ і побудована двовимірними (нескінченними в площині XY), зсунутими один відносно іншого на півребра перовськітового куба перовськітоподібними блоками (рис. 5.49а), кожен з яких складається з двох шарів зв'язаних вершинами деформованих октаедрів $(Sc,In)O_6$ (довжини відстаней $(Sc,In) - O$ знаходяться в межах від 0,203(1) до 0,228(2) нм).

Блоки розділені шаром поліедрів $(Sr,La)2O_9$ і утримуються разом за допомогою міжблокового зв'язку $- O - (Sr,La)_2 - O -$ (рис. 5.49б). Довжина цього міжблокового зв'язку (0,219 – 0,213 нм) наближається до мінімально відомих відстаней $La - O$. Координаційне число внутрішньоблокових атомів

$(\text{Sr},\text{La})1$ дорівнює 12, а їх координаційний поліедр являє собою деформований кубооктаедр [41].

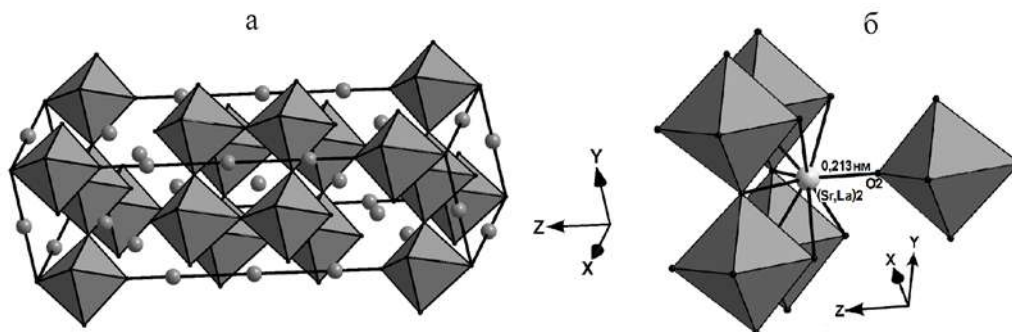


Рис. 5.49. ШПС $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{1,8}\text{In}_{0,2}\text{O}_7$ у вигляді октаедрів $(\text{Sc},\text{In})\text{O}_6$ та атомів Sr і La (кружечки) (а) та будова міжблокової границі в ШПС $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{1,6}\text{In}_{0,4}\text{O}_7$ у вигляді октаедрів $(\text{Sc},\text{In})\text{O}_6$ та атомів $(\text{Sr},\text{La})_2$ (сірий кружечок) (б).

У ШПС $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ розподіл атомів Sr та РЗЕ аналогічний такому в ШПС незаміщеного $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ і має частково упорядкований характер із переважною локалізацією атомів Sr у внутрішньоблокових кубооктаедричних пустотах перовськітоподібного блоку.

Аналіз одержаних в даній роботі даних про структуру фаз $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ ($x = 0,2$ і $0,4$) та скандату $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [21] показав, що поступове входження у В-позицію їх ШПС великих атомів In призводить до послідовних змін в будові ШПС, основними з яких є:

- 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 ($x = 0,4$)) із одночасним зростанням відстані $(\text{Sc},\text{In}) - \text{O}_2$ в октаедрах $(\text{Sc},\text{In})\text{O}_6$ (від $0,217(3)$ нм ($x = 0$) до $0,228(2)$ нм ($x = 0,4$)) (рис. 5.50);
- зростання ступеня деформації міжблокових поліедрів $(\text{Sr},\text{La})\text{O}_9$ (від $68 \cdot 10^{-4}$ ($x = 0$) до $95 \cdot 10^{-4}$ ($x = 0,4$)) (рис. 5.51);
- збільшення середньої відстані $(\text{Sc},\text{In}) - \text{O}$ (з $0,207$ нм ($x = 0$) до $0,210$ нм ($x = 0,4$)) (рис. 5.50);
- зростання ступеня деформації октаедрів $(\text{Sc},\text{In})\text{O}_6$ (від $5 \cdot 10^{-4}$ ($x = 0$) до $15 \cdot 10^{-4}$ ($x = 0,4$)) (рис. 5.51).

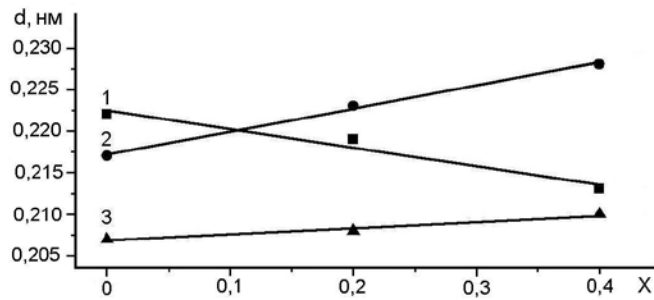


Рис. 5.50. Залежності довжини міжблокового зв'язку (Sr,La)2 – O2 (1) та довжини зв'язку (Sc,In) – O2 (2) і середньої довжини зв'язку (Sc,In) – O (3) в октаедрах (Sc,In)O₆ ШПС SrLa₂Sc_{2-x}In_xO₇ від ступеня заміщення атомів Sc (значення x) [41].

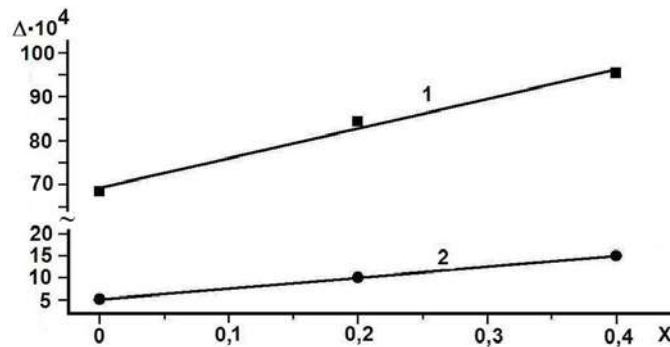


Рис. 5.51. Залежності ступеня деформації (Δ) поліедрів (Sr,La)2O₉ (1) та октаедрів (Sc,In)O₆ (2) в ШПС SrLa₂Sc_{2-x}In_xO₇ від ступеня заміщення атомів Sc (значення x) [41].

Зменшення відстані між двошаровими перовськітоподібними блоками наближає будову двовимірної ШПС до будови тривимірного, термодинамічно більш стабільного перовськіту, а збільшення ступеня деформації міжблокових поліедрів (Sr,La)O₉ призводить до зростання напруженості в міжблоковому просторі ШПС. На думку [41] такий характер структурних змін в будові ШПС фаз SrLa₂Sc_{2-x}In_xO₇ при збільшенні ступеня ізовалентного заміщення атомів Sc призводить до дестабілізації ШПС і свідчить про те, що ці фактори є одними із основних, які обумовлюють обмеженість області твердих розчинів SrLa₂Sc_{2-x}In_xO₇ з ШПС та відсутність сполуки SrLa₂In₂O₇ з ШПС.

Збільшення в ШПС $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ середньої відстані (Sc,In) – O (рис. 5.50) обумовлено дещо більшим розміром катіону In^{3+} (0,094 нм) порівняно з катіоном Sc^{3+} (0,0885 нм). Різні розміри цих катіонів є також, очевидно, причиною наростання ступеня деформації октаедрів (Sc,In) O_6 в ШПС $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ при збільшенні значення x (рис. 5.51).

Співставлення характеру змін в будові ШПС фаз на основі скандату $\text{SrLa}_2\text{ScO}_7$ при ізовалентному заміщенні атомів *B*-позиції (фази $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$) та атомів *A*-позиції (фази $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ [34]) показало як аналогічний характер поведінки в обох системах довжин міжблокових відстаней (Sr,Ln) O_2 та ступеней деформації міжблокових поліедрів (SrLn) 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) [41]. 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 *A*-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 двошаровій ШПС скандата $\text{SrLa}_2\text{ScO}_7$ виявився протилежним від такого при аналогічному типі заміщення в одношаровій ШПС скандата SrNdScO_4 [20]. 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 (Sc,In) O_6 призводить до з'єднання вершинами октаедрів сусідніх блоків з утворенням замість двовимірних блоків з двох шарів октаедрів (Sc,In) O_6 тривимірного каркасу перовськіту на основі ромбічного LaInO_3 . В результаті цієї трансформації міжблокові поліедри ШПС (La,Sr) O_9 перетворюються в структурі перовськіту в кубооктаедри (La,Sr) O_{12} , а внутрішньоблокові поліедри (La,Sr) O_{12} ШПС залишаються в закритих кубооктаедричних пустотах утворених чотирма з'єднаними вершинами октаедрами (Sc,In) O_6 [41].

У випадку одношарової ШПС $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ збільшення міжблокової відстані між сусідніми одношаровими блоками октаедрів $(\text{Sc,In})\text{O}_6$ при збільшенні ступеня заміщення атомів скандію зменшує міцність зв'язування 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 $\text{Sr}(\text{NdSc}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}_4$ [20]. Зазначена структура утворена ланцюжками сполучених вершинами і ребрами октаедрів $(\text{Nd,Sc}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}_6$ і містить відкриті канали, в яких розміщені великі атоми стронцію, координаційне число яких дорівнює 8.

Скандатоіндати $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$

В роботах [42-43] дослідження впливу заміщення атомів Sc на атоми In в двошарових скандатах $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ було проведено на прикладі змішаних двошарових скандатоіндатів $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu}$).

Первинну оцінку координатних параметрів атомів для вихідних моделей структур $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu}$) проведено за відомими структурними даними для $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ та $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ [22,25] (пр. гр. $P4_2/mnm$). Співставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність.

Будова ШПС сполук $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Eu}$) аналогічна будові тетрагональної ШПС $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ та $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ [22,25] і утворена двовимірними перовськітоподібними блоками, кожен з яких складається з двох шарів з'єднаних вершинами деформованих октаедрів $(\text{Sc,In})\text{O}_6$ (рис. 5.52а), між боками розташований шар поліедрів MeO_9 (рис. 5.52б).

З дев'яти атомів кисню поліедру MeO_9 вісім належать до того ж блоку, що і центральний атом Me , а один атом кисню (O2) є спільним з октаедром ScO_6 прилеглого перовськітоподібного блоку (рис. 5.52б). За допомогою цього найкоротшого зв'язку $\text{Me} - \text{O}_2$ (0,223 – 0,239 нм) відбувається „зшивка” суміжних блоків.

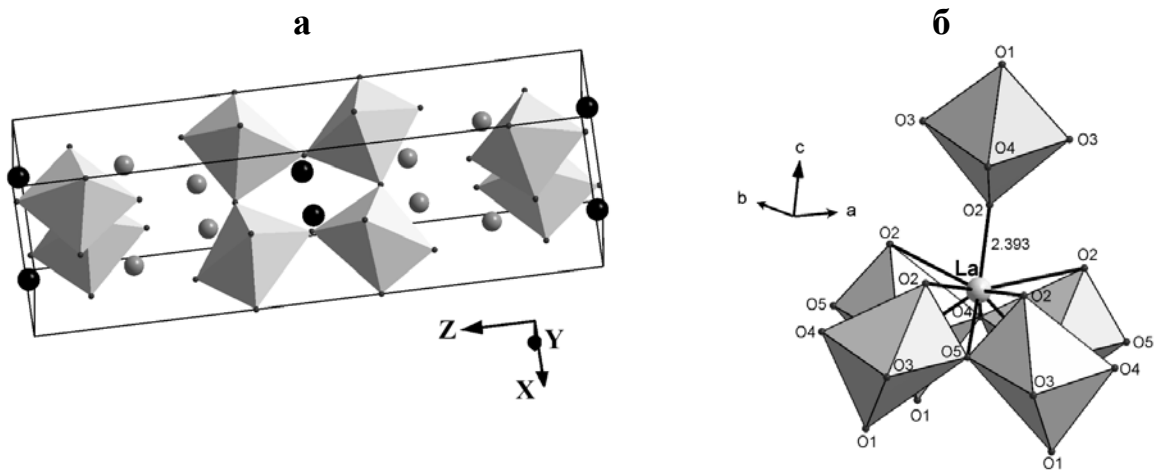


Рис. 5.52. Кристалічна структура $\text{BaPr}_2\text{ScInO}_7$ у вигляді октаедрів $(\text{Sc,In})\text{O}_6$ і атомів Ba (темні кружечки) і атомів Pr (світлі кружечки) (а) та будова міжблокової границі в ШПС $\text{BaLa}_2\text{ScInO}_7$ (б).

Цей факт, а також результати розрахунків величини сум валентностей зв'язків (СВЗ) атомів Ba та РЗЕ в поліедрах MeO_9 та MeO_{12} ШПС $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$ дали підстави авторам [42,43] для висновку про повністю упорядкований характер розподілу атомів барію та РЗЕ у шаруватій структурі $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$ із локалізацією великих атомів Ba лише у внутрішньоблокових кубооктаедричних пустотах перовськітоподібного блоку, а атомів РЗЕ лише у поліедрах LnO_9 . Такий же розподіл атомів Ba та РЗЕ має місце і в двошарових ШПС $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [22], $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ [25] та $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ [45] і викликаний, очевидно, прагненням менших (ніж атоми Ba) атомів РЗЕ заселяти менші за розміром поліедри MeO_9 .

Порівняння величин міжатомних відстаней $\text{Me} - \text{O}$ і ступеня деформації (Δ) поліедрів MeO_n в кристалічній структурі $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Eu}$) виявило відмінності в характері їх залежностей від розміру атомів РЗЕ.

Так, внутрішньоблокові кубооктаедри BaO_{12} значно в меншій мірі деформовані, ніж зовнішньоблокові поліедри LnO_9 , які “зшивають” сусідні перовськітоподібні блоки (табл. 5.6). Із збільшенням порядкового номеру РЗЕ, величини ступеня деформації кубооктаедрів BaO_{12} не зазнають значних змін, хоча характер їх деформації досить суттєво змінюється внаслідок збільшення відстаней $\text{Ba} - 4\text{O}_3$ (з 0,289 нм до 0,333 нм) та зменшення відстаней $\text{Ba} - 2\text{O}_5$ (з 0,310 нм до 0,267 нм) і $\text{Ba} - 2\text{O}_1$ (з 0,331 нм до 0,312 нм).

Таблиця 5.6.

Деякі міжатомні відстані (нм) та ступінь деформації поліедрів MeO_n (Δ) в кристалічних структурах скандатоіндатів $BaLn_2ScInO_7$.

Відстані	BaLa ₂ ScInO ₇	BaPr ₂ ScInO ₇	BaNd ₂ ScInO ₇	BaSm ₂ ScInO ₇	BaEu ₂ ScInO ₇
	Поліедр BaO ₁₂				
Ba – O _{сеп.}	0,303	0,303	0,302	0,304	0,310
Δ BaO ₁₂	$71 \cdot 10^{-4}$	$76 \cdot 10^{-4}$	$57 \cdot 10^{-4}$	$58 \cdot 10^{-4}$	$86 \cdot 10^{-4}$
Поліедр LaO ₉ Поліедр PrO ₉ Поліедр NdO ₉ Поліедр SmO ₉ Поліедр EuO ₉					
Ln – O ₂ *	0,239(2)	0,229(3)	0,229(2)	0,224(2)	0,223(3)
Ln – O _{сеп.}	0,276	0,274	0,273	0,270	0,266
Δ LnO ₉	$254 \cdot 10^{-4}$	$270 \cdot 10^{-4}$	$236 \cdot 10^{-4}$	$218 \cdot 10^{-4}$	$218 \cdot 10^{-4}$
Поліедр (Sc,In)O ₆					
(Sc,In) – O _{сеп.}	0,214	0,214	0,212	0,211	0,212
Δ (Sc,In)O ₆	$18 \cdot 10^{-4}$	$21 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Примітка. * - міжблокова відстань (O₂ - атом оксигену октаедру (Sc,In)O₆ із сусіднього перовськітоподібного блоку).

Розміри найбільш деформованих поліедрів LnO₉ в скандатоіндатах BaLn₂ScInO₇ очікувано зменшуються зі зменшенням йонного радіусу РЗЕ. Слід зазначити, що із дев'яти атомів оксигену поліедру LnO₉ два атоми O₂ розташовані на значно більших відстанях (0,336 – 0,355 нм) від атому РЗЕ ніж решта, тому (з врахуванням наявності одного дуже короткого міжблокового зв'язку Ln – O₂) координаційне число атомів РЗЕ слід розглядати як 1 + 6 + 2.

Співставлення ступіней деформації (Δ) поліедрів MeO_n і величин міжатомних відстаней $Me - O$ в кристалічних структурах скандатоіндатів BaLn₂ScInO₇, скандатів BaLn₂Sc₂O₇ та індатів BaLn₂In₂O₇ показало різний характер їх залежностей від розміру атомів РЗЕ.

На відміну від скандатів та індатів, в скандатоіндатах BaLn₂ScInO₇ із зменшенням розміру атому РЗЕ ступені деформації поліедрів LnO₉ зменшуються (рис. 5.53. табл. 5.6) [42-43]. Вірогідною причиною цього може бути наявність у В-позиції ШПС скандатоіндатів BaLn₂ScInO₇ різних за розмірами атомів скандію і індію.

В структурах скандатоіндатів BaLn₂ScInO₇, скандатів BaLn₂Sc₂O₇ та індатів BaLn₂In₂O₇ величини довжин міжблокових відстаней Ln – O₂ та аксіальні відстані атом типу (Sc,In) – O₂ в октаедрах (Sc,In)O₆ пропорційні із

розмірами атомів РЗЕ (рис. 5.54) [42-43], що дало підставу для припущення, що однією із основних причин руйнації шаруватої структури цих сполук при зменшенні розміру атому РЗЕ є зменшення відстані $\text{Ln} - \text{O}_2 - (\text{Sc}, \text{In})$, яке наближає двовимірну шарувату структуру до тривимірної, термодинамічно значно стабільнішої структури перовськіту. Зазначене припущення підтверджується наявністю перовськітної фази на основі $\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_3$ у зразку валового складу $\text{BaGd}_2\text{ScInO}_7$.

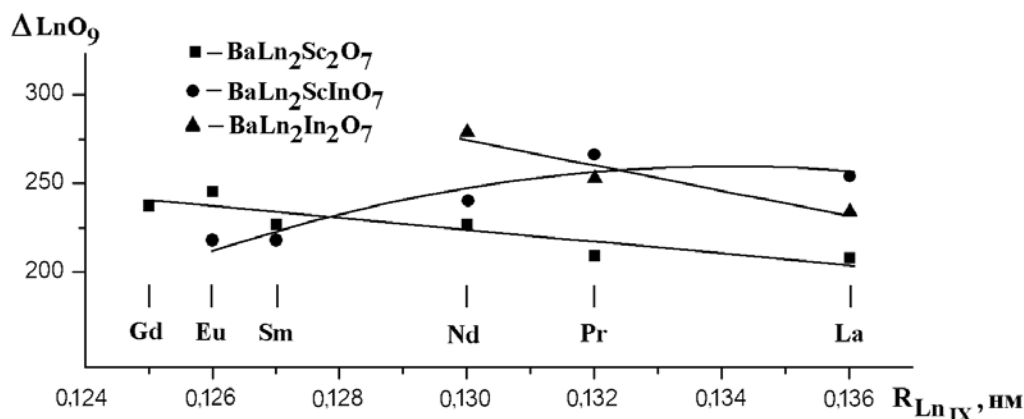


Рис. 5.53. Залежності ступеня деформації поліедрів LnO_9 від величини кристалічного радіусу атомів РЗЕ в ШПС $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$ та $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [22] і $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ [25]. В роботі використана система йонних радіусів [14].

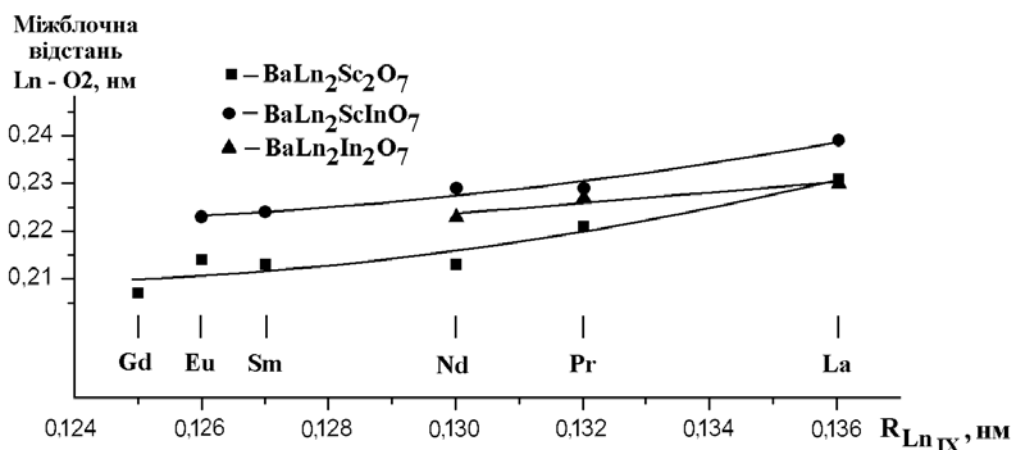


Рис. 5.54. Залежності довжини міжблокової відстані $\text{Ln} - \text{O}_2$ від величини кристалічного радіусу атомів РЗЕ в ШПС $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$ та $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [22] і $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ [25].

Система $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$

Враховуючи зростання ступеня деформації ШПС в ряду двошарових скандатів $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$) [22], безсумнівний інтерес становило дослідження впливу заміщення атомів Sc атомами In на прикладі ШПС крайнього члена цього ряду скандатів РЗЕ з найбільшим ступенем деформації ШПС – $\text{BaGd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$. Зокрема об'єктом дослідження в роботі [44] була фаза $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$ зі складом близьким до максимальної межі заміщення атомів Sc в ШПС зразків системи $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ ($x = 0,6 \div 0,7$) [46].

Індексування дифрактограми $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$ показало належність ШПС $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$ до тетрагональної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмі $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$, а також дані нелінійно оптичного аналізу показали належність кристалічної структури фаз $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$ до центросиметричної просторової групи $P4_2/mnm$ [44].

Початкову оцінку координат атомів для вихідної моделі структури $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$ проведено в [44] за відомими структурними даними для незаміщеного $\text{BaGd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $P4_2/mnm$) [22]. Співставлення експериментальних і розрахованих для такої моделі структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність.

ШПС $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$ в цілому подібна ШПС $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$, утворена двовимірними (нескінченими в площині XY) перовськітоподібними блоками, які складаються з двох шарів з'єднаних вершинами октаедрів $(\text{Sc,In})\text{O}_6$ (рис. 5.55 між якими розташований шар поліедрів GdO_9).

У міжблоковому поліедри GdO_9 вісім атомів кисню належать до одного перовськітоподібного блоку, а дев'ятий атом кисню (O_2) належить до суміжного блоку (рис. 5.55). Довжина цього міжблокового зв'язку $\text{Gd} - \text{O}_2$ (0,207(1) нм [44]) значно менша відомих відстаней $\text{Ba} - \text{O}$, що вказує на впорядковану локалізацію великих атомів Ba лише в позиції $4f$ в кубооктаедричних пустотах всередині перовськітоподібного блоку і корелює з даними роботи [22] про розподіл атомів Ba та Gd в ШПС $\text{BaGd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$.

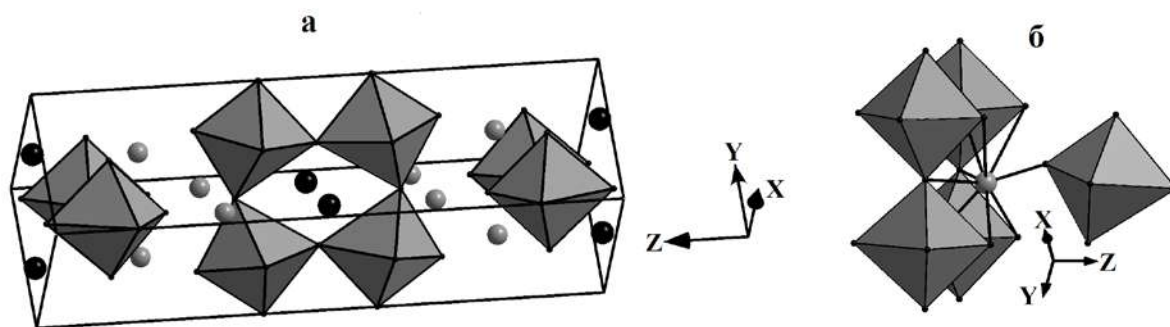


Рис 5.55. ШПС $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$ у вигляді октаедрів $(\text{Sc,In})\text{O}_6$, атомів Ва (чорні кружечки) і Gd (сірі кружечки)(а) та будова міжблокової границі в ШПС $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$ у вигляді октаедрів $(\text{Sc,In})\text{O}_6$ та атомів Gd (сірий кружечок)(б) [44].

Результати розрахунків значень сум валентностей зв'язків (СВЗ) цих атомів у вірогідних поліедрах BaO_{12} і BaO_9 та GdO_{12} і GdO_9 ШПС $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$ (табл. 5.7) [44] підтвердили зроблений основі аналізу довжин зв'язків $\text{Me} - \text{O}$ висновок про повністю упорядковане розміщення атомів Ва та Gd у ШПС $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$ із локалізацією атомів Ва тільки у внутрішньоблокових порожнинах перовськітоподібного блоку, а атомів Gd тільки у поліедрах GdO_9 на межі боків.

Таблиця 5.7.

Розраховані значення СВЗ для атомів барію та Gd в поліедрах MeO_n ШПС $\text{BaGd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ і $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$.

Склад	СВЗ			
	Позиція 4f		Позиція 8j	
	Поліедр		Поліедр	
	BaO_{12}	GdO_{12}	BaO_9	GdO_9
$\text{BaGd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [22]	1,98	1,09	5,24	2,89
$\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$	1,79	0,99	5,28	2,91

Примітка. Величина R_0 для зв'язку Ва – О становить 0,2285 нм, для зв'язку Gd – О $R_0 = 0,2065$ нм [27].

Проведений в [44] аналіз даних про структуру $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$ та структуру $\text{BaGd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [22] показав, що входження атомів In в ШПС $\text{BaGd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ призводить до ряду змін в його будові. Так, в ШПС $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$ має місце збільшення (~ в два рази) ступенів деформації октаедрів $(\text{Sc,In})\text{O}_6$, міжблокових

поліедрів GdO_9 , середньої довжини зв'язку (Sc,In) – O та зменшення ступеня деформації кубооктаедрів BaO_{12} (табл. 5.8). Природа таких змін викликана на думку [44] більшим розміром катіону In^{3+} (0,094 нм) порівняно з катіоном Sc^{3+} (0,0885 нм) [14].

Таблиця 5.8.

Деякі міжатомні відстані (d), ступені деформації (Δ) поліедрів GdO_9 , BaO_{12} та $(Sc,In)O_6$ в ШПС $BaGd_2Sc_2O_7$ і $BaGd_2Sc_{1,5}In_{0,5}O_7$ [44].

Атоми	$BaGd_2Sc_2O_7$ [22]	$BaGd_2Sc_{1,5}In_{0,5}O_7$	Атоми	$BaGd_2Sc_2O_7$ [22]	$BaGd_2Sc_{1,5}In_{0,5}O_7$
	d, нм	d, нм		d, нм	d, нм
Ba – $O_{сеп.}$	0,304	0,306	Gd – $1O_2^*$	0,207(1)	0,207(1)
ΔBaO_{12}	$103 \cdot 10^{-4}$	$76 \cdot 10^{-4}$	Gd – $O_{сеп.}$	0,265	0,265
$B^{III} - O_{сеп.}$	0,211	0,213	ΔGdO_9	$237 \cdot 10^{-4}$	$259 \cdot 10^{-4}$
$\Delta B^{III}O_6$	$7 \cdot 10^{-4}$	$15 \cdot 10^{-4}$			

Примітка: * - міжблокова відстань; для $BaGd_2Sc_2O_7$ $B^{III} = Sc$, для $BaGd_2Sc_{1,5}In_{0,5}O_7$ $B^{III} = (Sc, In)$.

Збільшення деформації внутрішньоблокових октаедрів $(Sc,In)O_6$ зумовлює, відповідно, і збільшення деформації зв'язаних з ними міжблокових поліедрів GdO_9 (табл. 5.8). Слід відзначити, що навіть для незаміщеного $BaGd_2Sc_2O_7$ значення ΔGdO_9 максимальне серед скандатів $BaLn_2Sc_2O_7$ і є одним із найбільших серед сполук сімейства $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$. Збільшення ступеня деформації міжблокових поліедрів GdO_9 при входженні атомів In в ШПС $BaGd_2Sc_2O_7$ призводить до зростання напруженості в міжблоковому просторі ШПС, дестабілізує її і дає підстави для висновку, що цей фактор є одним із основних, які обумовлюють обмеженість області твердих розчинів $BaGd_2Sc_{2-x}In_xO_7$ з ШПС та відсутність сполуки $BaGd_2In_2O_7$ з ШПС.

Досить суттєве зменшення ступеня деформації поліедрів BaO_{12} (табл. 5.8) викликано, очевидно, збільшенням розміру внутрішньо блокових кубооктаедричних пустот в двошаровому перовськітоподібному блоці при збільшенні розміру зв'язаних вершинами октаедрів $(Sc,In)O_6$.

Входження великих атомів In в ШПС $BaGd_2Sc_2O_7$ не призвело до зміни довжини міжблокової відстані Gd – O (табл. 5.8), хоча в ШПС $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$ відбувається її зменшення при збільшенні ступеня заміщення атомів Sc [41].

Автори [44] припустили, що вірогідною причиною цього є той факт, що довжина міжблокової відстані Gd – O для BaGd₂Sc₂O₇ вже є найменшою серед усіх відомих скандатів BaLn₂Sc₂O₇ (Ln = La – Gd) з ШПС [22]. Подальше зменшення довжини міжблокової відстані неможливо, оскільки призводить до руйнації ШПС BaLn₂Sc₂O₇ (Ln = Tb, Dy) шляхом з'єднання суміжних перовськітоподібних блоків з утворенням тривимірної структури перовськіту [22].

5.2 Кристалічна структура гетеровалентно заміщених сполук та фаз $(A,A^I)_{n+1}(B,B^I)_nO_{3n+1}$.

Одним із факторів, які визначають властивості сполук сімейства $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, є особливості будови їх ШПС, Введення в еквівалентні позиції ШПС $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ різнотипних (як за розміром, так і за електронною будовою) атомів буде суттєво впливати на характер та величину ступеня деформації основних структурних елементів ШПС - октаедрів BO_6 та поліедрів AO_9 і AO_{12} і є одним із шляхів регулювання їх властивостей.

5.2.1 Кристалічна структура одношарових фаз $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}B^{III}_xO_4$.

Об'єктами дослідження особливостей кристалічної будови гетеровалентно заміщених одношарових представників сімейства сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ в роботах [47,48] обрані синтезовані в [49,50] фази $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}B^{III}_xO_4$ ($B^{IV} = Ti, Sn, B^{III} = Sc, In$) з $x = 0,5$, склад яких можна виразити також подвоєною формулою $Sr_3LnB^{III}B^{IV}O_8$.

Дифрактограми $Sr_3LnInTiO_8$ (Ln = La, Pr, Nd), $Sr_3LnInSnO_8$ (Ln = La, Pr, Nd) та $Sr_3LaScSnO_8$ виявилися подібними до дифрактограми одношарового індату $SrLaInO_4$, а їх індексування показало належність кристалічної структури цих шаруватих перовськітів до ромбічної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах $Sr_3LnInTiO_8$ (Ln = La, Pr, Nd), $Sr_3LnInSnO_8$

(Ln = La, Pr, Nd) та $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$ відповідає центросиметричній просторовій групі $Pbca$ [48].

Відбиття на дифрактограмах одношарових скандатотитанатів $\text{Sr}_3\text{LnScTiO}_8$ (Ln = La – Eu) задовільно індексуються в тетрагональній сингонії [47]. Проте, слід відзначити, що термооброблені при 1570 К зразки зазначених скандатотитанатів містили незначну (~ 5%) домішку неідентифікованих фаз(и). Підвищення температури термообробки до 1670 К дещо зменшувало вміст домішок, проте для повного їх видалення очевидно потрібні температури значно вищі 1670 К.

Початкові координатні параметри атомів в ШПС $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ (Ln = La, Pr, Nd), $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln = La, Pr, Nd) та $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$ були оцінені в [47,48] виходячи з відомих даних для ромбічних SrLnInO_4 (Ln = La, Pr) (пр. гр. $Pbca$) [4]. Співставлення експериментальних та розрахованих інтенсивностей для таких моделей структури показало їх добру відповідність.

Будова ШПС ШПС $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ (Ln = La, Pr, Nd), $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln = La, Pr, Nd) та $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$ аналогічна будові одношарових SrLnInO_4 (Ln = La, Pr) (рис. 5.56). В ШПС зазначених фаз атоми Sr та РЗЕ статистично розподілені в поліедрі $(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$, майже на границі перовськітоподібного блоку.

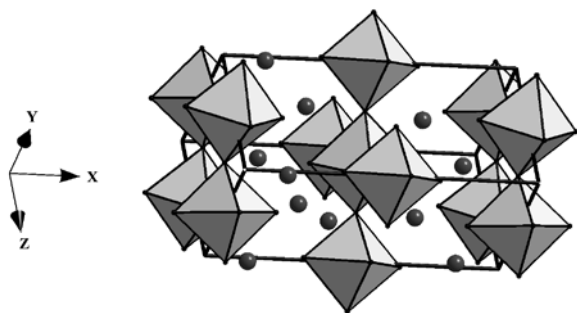


Рис. 5.56. Кристалічна структура $\text{Sr}_3\text{LaInSnO}_8$ у вигляді октаедрів $(\text{In,Sn})\text{O}_6$ та атомів Sr і La (чорні кружечки). [48].

Довжина єдиного міжблокового зв'язку $(\text{Sr,Ln}) - \text{O}(2)$ у ШПС $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ (Ln = La, Pr, Nd), $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln = La, Pr, Nd) та $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$ найменша в поліедрі $(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$, наближається до мінімально відомих відстаней Sr – O і Ln – O та для $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ суттєво зменшується зі збільшенням порядкового номеру атому РЗЕ [47] (табл. 5.9).

Таблиця 5.9.

Деякі міжатомні відстані (нм) та ступені деформації (Δ) поліедрів $(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$ та $(\text{In,Ti})\text{O}_6$ в кристалічних структурах $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$.

Ln = La		Ln = Pr		Ln = Nd	
Атоми	Відстань	Атоми	Відстань	Атоми	Відстань
Поліедр $(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$					
$(\text{Sr,Ln}) - \text{O}(2)$	0,242(1)*	$(\text{Sr,Pr}) - \text{O}(2)$	0,231(1)*	$(\text{Sr,Nd}) - \text{O}(2)$	0,222(1)*
$((\text{Sr,Ln}) - \text{O})_{\text{ср.}}$	0,275	$((\text{Sr,Pr}) - \text{O})_{\text{ср.}}$	0,274	$((\text{Sr,Nd}) - \text{O})_{\text{ср.}}$	0,273
$\Delta (\text{Sr,Ln})\text{O}_9$	$79 \cdot 10^{-4}$	$\Delta (\text{Sr,Pr})\text{O}_9$	$87 \cdot 10^{-4}$	$\Delta (\text{Sr,Nd})\text{O}_9$	$99 \cdot 10^{-4}$
Октаедр $(\text{In,Ti})\text{O}_6$					
$((\text{In,Ti}) - \text{O})_{\text{ср.}}$	0,205	$((\text{In,Ti}) - \text{O})_{\text{ср.}}$	0,207	$((\text{In,Ti}) - \text{O})_{\text{ср.}}$	0,210
$\Delta (\text{In,Ti})\text{O}_6$	$9 \cdot 10^{-4}$	$\Delta (\text{In,Ti})\text{O}_6$	$14 \cdot 10^{-4}$	$\Delta (\text{In,Ti})\text{O}_6$	$29 \cdot 10^{-4}$

Примітки: * - міжблоковий зв'язок.

Аналіз змін будови ШПС $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ (Ln = La, Pr, Nd) та $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln = La, Pr, Nd) показав, що зі зменшенням йонного радіусу атому РЗЕ ступінь деформації (Δ) як поліедрів $(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$, так і октаедрів $(\text{In},B^{\text{IV}})\text{O}_6$ досить суттєво зростає (рис. 5.57, 5.58, табл. 5.9) [47,48].

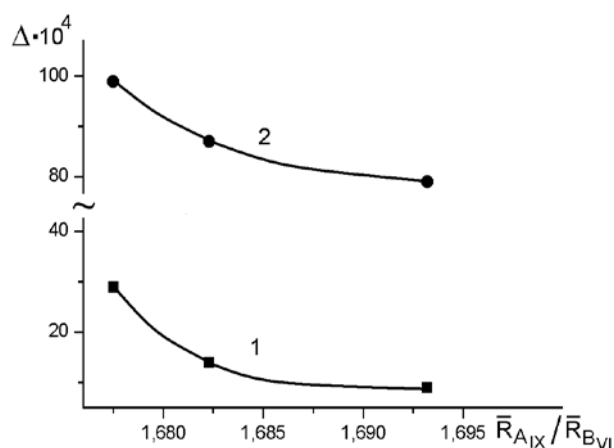


Рис. 5.57. Залежності ступеней деформації (Δ) поліедрів $(\text{In,Ti})\text{O}_6$ (1) і $(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$ (2) в ШПС $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ від співвідношення величин середніх йонних радіусів атомів A - і B -позицій ШПС $\bar{R}_{A_{\text{IX}}} / \bar{R}_{B_{\text{VI}}}$ [47].

Досить значне зростання величин $\Delta(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$ при зменшенні розміру атому РЗЕ, поряд зі скороченням довжини міжблокового зв'язку $(\text{Sr,Ln}) - \text{O}(2)$ (табл. 5.9, рис. 5.57, 5.58), є, очевидно, одними із головних факторів руйнації ШПС в рядах $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ (Ln = La, Pr, Nd) та $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ (Ln = La, Pr, Nd) при Ln = Sm [47,48].

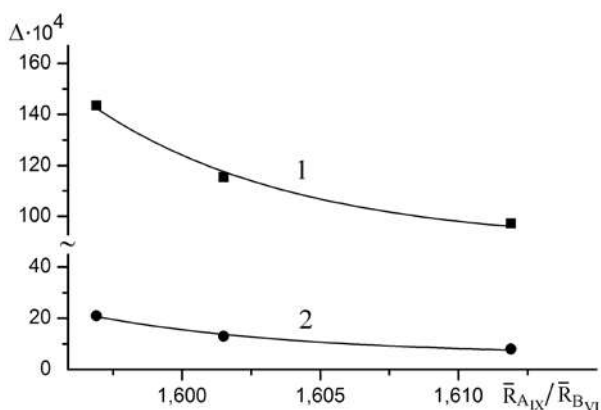


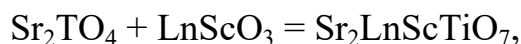
Рис. 5.58. Залежності ступіней деформації (Δ) поліедрів $(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$ (1) і $(\text{In,Sn})\text{O}_6$ (2) в ШПС $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ від співвідношення величин середніх йонних радіусів атомів A - і B -позицій ШПС $\bar{R}_{AIX}/\bar{R}_{BVI}$ [48].

Для скандостанату $\text{Sr}_3\text{LaScSnO}_8$ значення $\Delta(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$ ($162 \cdot 10^{-4}$), $\Delta(\text{ScSn})\text{O}_6$ ($27 \cdot 10^{-4}$), різниця екваторіальних відстаней $(\text{Sc,Sn}) - \text{O}1$ в октаедрі $(\text{ScSn})\text{O}_6$ ($0,022$ нм) та видовженість октаедрів $(\text{ScSn})\text{O}_6$ вздовж аксіальної осі X перевищують відповідні значення для $\text{Sr}_3\text{NdInSnO}_8$ [48]. На думку [48] слід очікувати (по аналогії із $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$), що в скандостанатах $\text{Sr}_3\text{LnScSnO}_8$ з меншими за La атомами РЗЕ ступені деформації поліедрів $(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$ та $(\text{ScSn})\text{O}_6$ мають бути ще більшими, що унеможливить існування ШПС і є, очевидно, причиною дуже обмеженої (лише $\text{Ln} = \text{La}$) області ШПС в ряду скандостанатів $\text{Sr}_3\text{LnScSnO}_8$.

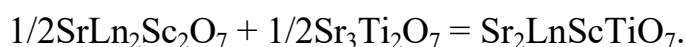
5.2.2 Кристалічна структура двошарових сполук $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_7$.

Скандатотитанати $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$

Для синтезу двошарових сполук $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ в [51,52] використано два шляхи, а саме: “дорошування” другого шару октаедрів ScO_6 у одношаровому перовськітоподібному блоці титанату Sr_2TiO_4 перовськітом LnScO_3 за рівнянням:



та взаємодія двошарових перовськітів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7 + \text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ за рівнянням:



Дифрактограми скандатотитанатів $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) проіндексовані в ромбічній сингонії. Систематика погасань відбиттів на

дифрактограмах та результати тесту генерації другої гармоніки однозначно засвідчили належність ШПС $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) до центросиметричної просторової групи $Fm\bar{3}m$ [51].

При побудові початкових моделей структур $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) використані координатні параметри атомів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із двошаровою ШПС [21] (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Співставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність.

ШПС $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) утворена безпосередньо не зв'язаними між собою перовськітоподібними блоками (рис. 5.59). Кожен із них складається з двох двовимірних в площині XY шарів утворених з'єднаними вершинами деформованими октаедрами $(\text{Sc},\text{Ti})\text{O}_6$ (довжини відстаней $(\text{Sc},\text{Ti}) - \text{O}$ лежать в межах від 0,199 до 0,215 нм) [51].

В ШПС $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ за характером розташування в шарах перовськітоподібних блоків є два типи атомів стронцію та РЗЕ: $(\text{Sr},\text{Ln})1$, які знаходяться в слабдеформованих кубооктаедричних пустотах між октаедрами в середині перовськітових блоків і мають координаційне число 12 та атоми $(\text{Sr},\text{Ln})2$, які зсунуті до границь перовськітоподібних блоків і “зшивають” їх між собою через зв'язки $-\text{O} - (\text{Sr},\text{Ln})2 - \text{O}-$, а їх координаційне число дорівнює 9. Розподіл атомів Sr та Ln по цим позиціям ($4b$ і $8i$) має статистичний характер.

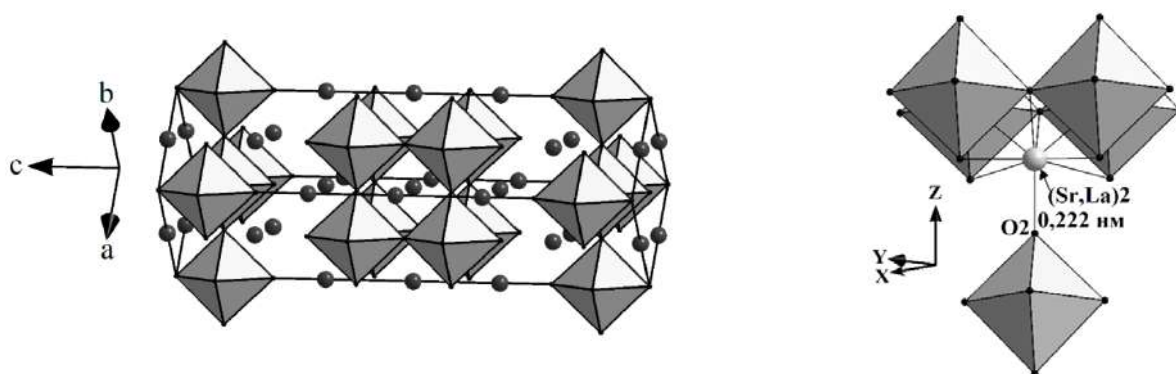


Рис. 5.59. Кристалічна структура $\text{Sr}_2\text{PrScTiO}_7$ у вигляді октаедрів $(\text{Sc},\text{Ti})\text{O}_6$ та атомів Sr і Pr (чорні кружечки) (а) та будова міжблокової границі в шаруватій перовськітоподібній структурі $\text{Sr}_2\text{LaScTiO}_7$ (б) [51].

Один $(\text{O}2)$ із дев'яти атомів оксигену поліедру $(\text{Sr},\text{Ln})_2\text{O}_9$ є аксіальним атомом октаедру $(\text{Sc},\text{Ti})\text{O}_6$ сусіднього блоку, а решта вісім належать до того ж

блоку, що і центральні атоми (Sr,Ln)₂ (рис. 5.59). Довжина цього міжблокового зв'язку (Sr,Ln)₂ – O₂ практично незмінна для всіх скандатитанатів Sr₂LnScTiO₇ (0,221 – 0,223 нм) і є найменшою з усіх зв'язків (Sr,Ln)₂ – O поліедру (Sr,Ln)₂O₉.

Необхідність “зшивання” суміжних блоків зумовлює значно більшу ступінь деформації (Δ) зовнішньоблокових поліедрів (Sr,Ln)₂O₉, ніж у внутрішньоблокових кубооктаедрів (Sr,Ln)₁O₁₂ (табл. 5.10). Проте, на відміну від Sr₂LnInTiO₇, зменшення розміру атомів РЗЕ в ШПС Sr₂LnScTiO₇ не призводить до зростання величин Δ(Sr,Ln)₂O₉.

Таблиця 5.10.

Середні міжатомні відстані і ступінь деформації поліедрів MeO_n (Δ) в кристалічній структурі Sr₂LnScTiO₇.

Ln	Поліедр					
	(Sc,Ti)O ₆		(Sr,Ln) ₂ O ₉		(Sr,Ln) ₁ O ₁₂	
	Середня відстань (Sc,Ti) – O, нм	Δ·10 ⁴	Середня відстань (Sr,Ln) ₂ – O, нм	Δ·10 ⁴	Середня відстань (Sr,Ln) ₁ – O, нм	Δ·10 ⁴
La	0,2028	6	0,2680	49	0,2902	3
Pr	0,2025	8	0,2678	53	0,2845	0,6
Nd	0,2018	6	0,2699	47	0,2805	0,1
Sm	0,2013	3	0,2699	49	0,2785	0,6

Дорощування другого шару октаедрів TiO₆ в одношаровій ШПС Sr₂TiO₄ перовськітом SrTiO₃ практично не змінює ступені деформації (Δ) міжблокових поліедрів SrO₉ та октаедрів TiO₆ (табл. 5.11) [51].

В той же час, величини ступеней деформації поліедрів MeO_n в двошаровій ШПС Sr₂LnScTiO₇ та Sr₂LnInTiO₇ показали, що в цьому випадку дорощування другого шару октаедрів у одношаровому блоці титанату Sr₂TiO₄ перовськітами LnB^{III}O₃ (B^{III} = Sc, In) призводить до значного збільшення ступеня деформованості ШПС (табл. 5.11) і, відповідно, до її дестабілізації.

На думку [51] найбільш ймовірною причиною вищезазначеного зростання деформованості ШПС є зміна співвідношення параметрів

перовськітоподібного блоку ШПС та ґратки перовськіту ABO_3 . Так, якщо для пари $Sr_2TiO_4 + SrTiO_3$ періоди a кристалічних ґраток обох сполук дуже близькі (відносна різниця 0,5 %), то пари $Sr_2TiO_4 + LnB^{III}O_3$ ($B^{III} = Sc, In$) характеризуються набагато більшою розмірною невідповідністю (зокрема, відносна різниця періодів a складає 4 % для пари $Sr_2TiO_4 + LaScO_3$ та 6 % для пари $Sr_2TiO_4 + LaInO_3$). Її зростання при переході від $LnScO_3$ до $LnInO_3$ повинно призводити до збільшення деформованості ШПС $Sr_2LnB^{III}TiO_7$, що дійсно підтверджується наведеними на рис. 5.60 залежностями.

Таблиця 5.11.

Ступені деформації поліедрів MeO_n (Δ) в ШПС сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$.

Сполука	Просторова група	Поліедр		
		Інтервал значень $\Delta \cdot 10^4$		
Sr_2TiO_4 [19]	I4/mmm	-	SrO_9	TiO_6
		-	5	0,4
$Sr_3Ti_2O_7$ [54]	I4/mmm	SrO_{12}	SrO_9	TiO_6
		0,2	7	0,6
$Sr_2LnScTiO_7$ (Ln = La – Sm) [51]	Fmmm	$(Sr,Ln)O_{12}$	$(Sr,Ln)O_9$	$(Sc,Ti)O_6$
		0,1 – 3,0	47 – 53	3 – 8
$Sr_2LnInTiO_7$ (Ln = La – Sm) [53]	P4 ₂ /mmm	$(Sr,Ln)O_{12}$	$(Sr,Ln)O_9$	$(In,Ti)O_6$
		8 – 41	199 – 296	10 – 24

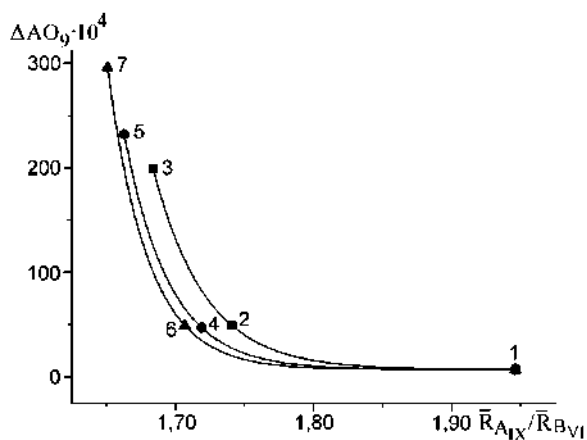
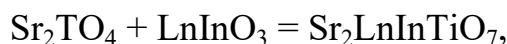


Рис. 5.60. Залежності ступеней деформації (Δ) поліедрів $(Sr,Ln)O_9$ в ШПС деяких сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ від співвідношення величин середніх кристалічних йонних радіусів атомів в A - і B -позиціях ШПС ($\bar{R}_{AIX} / \bar{R}_{BVI}$) (1 – $Sr_3Ti_2O_7$, 2 – $Sr_2LaScTiO_7$, 3 – $Sr_2LaInTiO_7$, 4 – $Sr_2NdScTiO_7$, 5 – $Sr_2NdInTiO_7$, 6 – $Sr_2SmScTiO_7$, 7 – $Sr_2SmInTiO_7$) [51,53].

Індатотитанати $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$

З кристалохімічної точки зору утворення нових сполук $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ із двошаровою ШПС можна представити як “дорощування” другого шару октаедрів InO_6 у одношаровому перовськітоподібному блоці титанату Sr_2TiO_4 перовськітом LnInO_3 за схемою:



що і обумовило вибір в [53] Sr_2TiO_4 та LnInO_3 вихідними компонентами для синтезу очікуваних $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ із двошаровою ШПС

Результати рентгенографічного дослідження термооброблених зразків валового складу $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$), показали утворення чотирьох нових індатотитанатів $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ з $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$. Їх дифрактограми подібні дифрактограмам двошарового $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$, а індексування дифрактограм показало належність їх ШПС до тетрагональної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах і результати тесту на генерацію другої гармоніки лазерного випромінювання безсумнівно вказали на належність кристалічної структури $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ до центросиметричної просторової групи $P4_2/mnm$.

Первинна оцінка координатних параметрів атомів для початкових моделей структур $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) проведена в [53] за відомими структурними даними для $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ із двошаровою ШПС [25] (пр. гр. $P4_2/mnm$).

Основними структурними одиницями індатотитанатів $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) є безпосередньо не сполучені між собою двовимірні (безкінечні в напрямках осей X і Y) перовськітоподібні блоки, які складаються з двох шарів деформованих (довжини відстаней $(\text{In}, \text{Ti}) - \text{O}$ знаходяться в межах від 0,189(3) до 0,221(2) нм) октаедрів $(\text{In}, \text{Ti})\text{O}_6$ (рис. 5.61a). В напрямку діагоналі площини XY суміжні блоки зміщені один відносно іншого на половину ребра перовськітового кубу, розділені шаром поліедрів $(\text{Sr}, \text{Ln})_2\text{O}_9$ та з'єднуються один з одним за допомогою зв'язків $-\text{O} - (\text{Sr}, \text{Ln})_2 - \text{O} -$ [53].

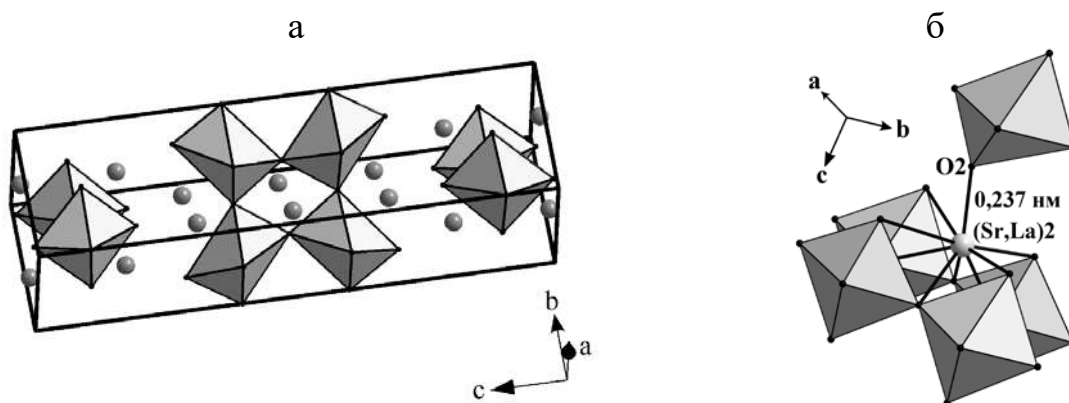


Рис. 5.61. Кристалічна структура $\text{Sr}_2\text{NdInTiO}_7$ у вигляді октаедрів $(\text{In,Ti})\text{O}_6$ і атомів Sr і Nd (чорні кружечки) (а) та будова міжблокової границі в шаруватій перовськітоподібній структурі $\text{Sr}_2\text{LaInTiO}_7$ (б) [53].

В ШПС $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ розподіл атомів Sr та La по позиціям $4f$ і $8j$ має статистичний характер. Координаційне число внутрішньоблокових атомів $(\text{Sr,Ln})1$ дорівнює 12, а їх координаційний поліедр являє собою деформований кубооктаедр. В поліедри $(\text{Sr,Ln})2\text{O}_9$ вісім атомів кисню розташовані в тому ж блоці, що і центральні атоми $(\text{Sr,Ln})2$, а дев'ятий атом кисню ($\text{O}2$) належить до суміжного блоку (рис. 5.61б). В поліедри $(\text{Sr,Ln})2\text{O}_9$ два атоми $\text{O}2$ розташовані на значно більших відстанях ($0,337(3) - 0,355(3)$ нм) від атомів $(\text{Sr,Ln})2$ ніж решта, тому координаційне число атомів $(\text{Sr,Ln})2$ можна інтерпретувати як $7 + 2$. Ступінь деформації (Δ) зовнішньоблокових поліедрів $(\text{Sr,Ln})2\text{O}_9$, які “зшивають” сусідні перовськітоподібні блоки, значно більша, ніж у внутрішньоблокових кубооктаедрів $(\text{Sr,Ln})1\text{O}_{12}$ (рис. 5.62, табл. 5.12).

Аналіз величин міжатомних відстаней в ШПС $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) показав, що зменшення розміру атомів РЗЕ призводить до збільшення як міжблокової відстані $(\text{Sr,Ln})2 - \text{O}2$ (від $0,237(2)$ нм для $\text{Sr}_2\text{LaInTiO}_7$ до $0,245(2)$ нм для $\text{Sr}_2\text{SmInTiO}_7$), так і двох найбільш довгих відстаней $(\text{Sr,Ln})2 - \text{O}2$ поліедру $(\text{Sr,Ln})2\text{O}_9$ (від $0,337(3)$ нм для $\text{Sr}_2\text{LaInTiO}_7$ до $0,355(3)$ нм для $\text{Sr}_2\text{SmInTiO}_7$) [53].

Співставлення ступіней деформації (Δ) поліедрів MeO_n в ШПС $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ та відомих двошарових титанатів і індатів типу $A_{n+1}B_n\text{O}_{3n+1}$ (табл. 5.12) показало, що деформованість ШПС $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ близька до такої для

двошарових $BaLn_2In_2O_7$ ($Ln = La - Nd$) і на декілька порядків перевищує таку для $Sr_3Ti_2O_7$ із однотипними атомами в A - і B -позиціях ШПС. Окремо слід відзначити обернено пропорційний характер залежності ступеня деформації поліедрів MeO_n в ШПС $Sr_2LnInTiO_7$ від розміру атомів РЗЕ (рис. 5.62). При цьому величина $\Delta (Sr,Sm)O_9$ в ШПС $Sr_2SmInTiO_7$ ($296 \cdot 10^{-4}$) перевищує значення ΔNdO_9 в ШПС останнього члена ряду двошарових індатів $BaNd_2In_2O_7$ ($279 \cdot 10^{-4}$) (табл. 5.12) і є однією із найбільших серед сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ із ШПС.

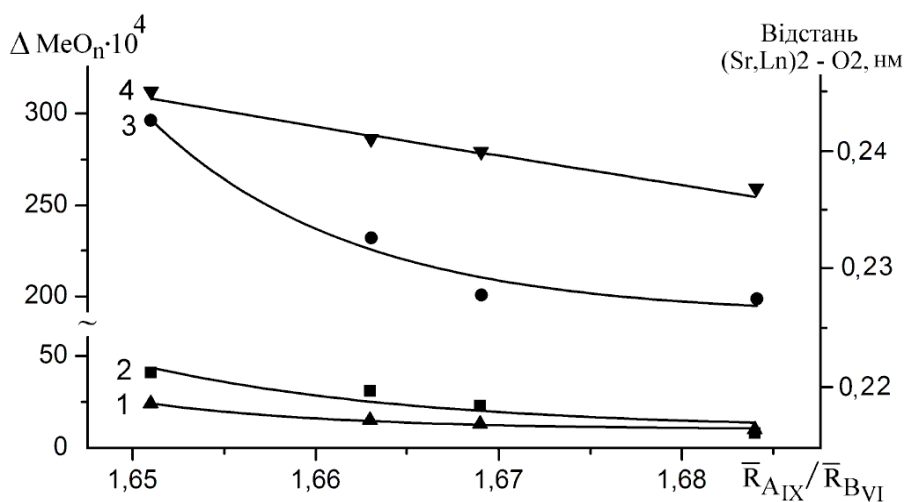
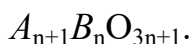


Рис. 5.62. Залежності ступені деформації (Δ) поліедрів $(In,Ti)O_6$ (1), $(Sr,Ln)O_{12}$ (2), $(Sr,Ln)O_9$ (3) та довжини міжблокової відстані $(Sr,Ln)2 - O_2$ (4) в ШПС $Sr_2LnInTiO_7$ від співвідношення величин середніх кристалічних йонних радіусів атомів в A - і B -позиціях ШПС $(\bar{R}_{AIX} / \bar{R}_{BVI})$ [53].

Таблица 5.12.

Ступені деформації поліедрів MeO_n (Δ) в двошаровій ШПС сполук типу



Сполуки	Пр. гр.	Поліедр	Поліедр	Поліедр
		$\Delta \cdot 10^4$	$\Delta \cdot 10^4$	$\Delta \cdot 10^4$
$Sr_2LnInTiO_7$ ($Ln = La - Sm$) [53]	P4 ₂ /mnm	$(Sr,Ln)O_{12}$	$(Sr,Ln)O_9$	$(In,Ti)O_6$
		8 – 41	199 – 296	10 – 24
$Sr_3Ti_2O_7$ [54]	I4/mmm	SrO_{12}	SrO_9	TiO_6
		0,2	7	0,6
$BaLn_2In_2O_7$ ($Ln = La - Nd$) [25]	P4 ₂ /mnm	BaO_{12}	LnO_9	InO_6
		72 – 32	234 – 279	24 – 18

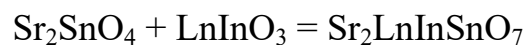
Примітка: для порівняння використані дані для $BaLn_2In_2O_7$, оскільки двошарові $SrLn_2In_2O_7$ не існують.

Виявлені особливості будови ШПС індатотитанатів $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) дали підстави авторам [53] для висновку, що одними із основних причин обмеженості ряду двошарових $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ є дестабілізація ШПС внаслідок наростання деформованості міжблокових поліедрів $(\text{Sr}, \text{Ln})_2\text{O}_9$ та зменшення міцності зв'язування сусідніх перовськітоподібних блоків в результаті збільшення довжини міжблокового зв'язку $(\text{Sr}, \text{Ln})_2 - \text{O}$.

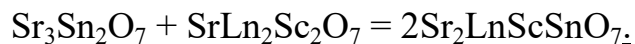
5.2.3 Кристалічна структура двошарових сполук $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$.

Скандатостанати та індатостанати $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($B^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$)

В роботах [52,55] одержання полікристалічних зразків двошарових сполук загального складу $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($B^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$) проводилось шляхом “дорощування” другого шару октаедрів InO_6 у одношаровому перовськітоподібному блоці станату Sr_2SnO_4 перовськітом LnInO_3 :



або через взаємодію двошарових перовськітів $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ та $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$:



Рентгенофазовий аналіз термооброблених зразків валового складу $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($B^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$), показав утворення нових скандатостанатів $\text{Sr}_2\text{LnScSnO}_7$ та індатостанатів $\text{Sr}_2\text{LnInSnO}_7$ з $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$. Дифрактограми цих сполук подібні дифрактограмам відомих двошарових сполук $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ та $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ [21,25].

Дифрактограма скандатостанату лантану $\text{Sr}_2\text{LaScSnO}_7$ проіндексована в ромбічній сингонії, а індексування дифрактограм $\text{Sr}_2\text{PrScSnO}_7$ та $\text{Sr}_2\text{LnInSnO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) показало належність їх ШПС до тетрагональної сингонії. Систематика погасань відбиттів та результати тесту на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання дали підстави авторам [55] для висновку про належність їх ШПС до центросиметричних просторових груп: $Fm\bar{3}m$ для $\text{Sr}_2\text{LaScSnO}_7$ і $P4_2/mnm$ для $\text{Sr}_2\text{PrScSnO}_7$ та $\text{Sr}_2\text{LnInSnO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$).

Побудова початкової моделі структури $\text{Sr}_2\text{LaScSnO}_7$ проведена в [55] з використанням координатних параметрів атомів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із двошаровою

ШПС [21] (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Первинну оцінку координат атомів для початкових моделей структури $Sr_2PrScSnO_7$ та $Sr_2LnInSnO_7$ ($Ln = La, Pr$) проведено в [55] за відомими структурними даними для $BaLa_2In_2O_7$ (пр. гр. $P4_2/mnm$) [25]. Співставлення експериментальних і розрахованих для цих моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність.

Основними структурними одиницями ШПС $Sr_2LnB^{III}SnO_7$ ($Ln = La, Pr, B^{III} = Sc, In$) є двовимірні (нескінчені в площині XY) перовськітоподібні блоки товщиною в два шари з'єднаних вершинами деформованих (довжини відстаней $(B^{III}, Sn) - O$ знаходяться в межах від 0,200(1) до 0,229(2) нм) октаедрів $(B^{III}, Sn)O_6$ (рис. 5.63).

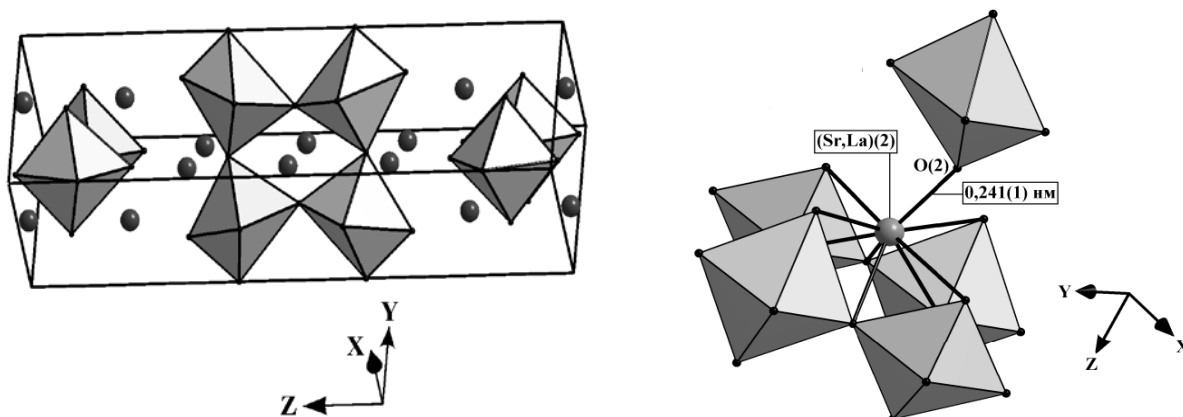


Рис. 5.63. Кристалічна структура $Sr_2PrScSnO_7$ у вигляді октаедрів $(Sc, Sn)O_6$ та атомів Sr і Pr (кружечки) (а) та будова міжблокової границі в шаруватій перовськітоподібній структурі $Sr_2LaInSnO_7$ (б) [55].

Блоки „зшиті” між собою за допомогою міжблокових поліедрів $(Sr, Ln)(2)O_9$ через зв'язки $- O - (Sr, Ln)(2) - O -$. Вісім атомів оксигену поліедру $(Sr, Ln)(2)O_9$ належать до одного блоку, а дев'ятий атом оксигену $O(2)$ спільний з октаедром $(B^{III}, Sn)O_6$ сусіднього блоку (рис. 5.63). Цей міжблоковий зв'язок (0,241(1) нм ($Sr_2LaInSnO_7$), 0,225(2) нм ($Sr_2PrInSnO_7$), 0,230(3) нм ($Sr_2LaScSnO_7$) та 0,227(2) нм ($Sr_2PrScSnO_7$)) найкоротший з усіх зв'язків $(Sr, Ln)(2) - O$ поліедру $(Sr, Ln)(2)O_9$. Атоми $(Sr, Ln)(1)$ знаходяться в деформованих кубооктаедричних пустотах в середині перовськітових блоків і мають координаційне число 12. Розподіл атомів Sr та Ln в обох поліедрах $(Sr, Ln)(2)O_9$ та $(Sr, Ln)(1)O_{12}$ має статистичний характер.

Аналіз ступенів деформації (Δ) поліедрів MeO_n в ШПС $Sr_2LnB^{III}SnO_7$ ($Ln = La, Pr, B^{III} = Sc, In$) показав, що величини ступеня деформації Δ залежать від типу кристалічної ґратки (табл. 5.13. Вони максимальні у випадку тетрагональних (пр. гр. $P4_2/mnm$) ґраток $Sr_2PrScSnO_7$ та $Sr_2LnInSnO_7$ ($Ln = La, Pr$), а пониження симетрії ґратки до орторомбічної (пр. гр. $Fmmm$) призводить до суттєвого зменшення Δ поліедрів MeO_n в ШПС $Sr_2LaScSnO_7$.

Таблиця 5.13.

. Середні міжатомні відстані і ступені деформації поліедрів MeO_n (Δ) в кристалічній структурі $Sr_2LnB^{III}SnO_7$.

$Sr_2LnScSnO_7$						
Поліедр						
Ln	$(Sc,Sn)O_6$		$(Sr,Ln)(2)O_9$		$(Sr,Ln)(1)O_{12}$	
	Середня відстань $(Sc,Sn) - O$, нм	$\Delta \cdot 10^4$	Середня відстань $(Sr,Ln)(2) - O$, нм	$\Delta \cdot 10^4$	Середня відстань $(Sr,Ln)(1) - O$, нм	$\Delta \cdot 10^4$
La	0,2053	2	0,2704	53	0,2962	3
Pr	0,2090	11	0,2702	184	0,2973	63
$Sr_2LnInSnO_7$						
Поліедр						
Ln	$(In,Sn)O_6$		$(Sr,Ln)(2)O_9$		$(Sr,Ln)(1)O_{12}$	
	Середня відстань $(In,Sn) - O$, нм	$\Delta \cdot 10^4$	Середня відстань $(Sr,Ln)(2) - O$, нм	$\Delta \cdot 10^4$	Середня відстань $(Sr,Ln)(1) - O$, нм	$\Delta \cdot 10^4$
La	0,2087	7	0,2754	184	0,2968	59
Pr	0,2108	29	0,2723	179	0,2985	74

Значно більша ступінь деформації (Δ) зовнішньоблокових поліедрів $(Sr,Ln)(2)O_9$, ніж у внутрішньоблокових кубооктаедрів $(Sr,Ln)(1)O_{12}$ (табл. 5.13) викликана їх участю у „зшивці” сусідніх перовськітоподібних блоків між собою. Цей же фактор обумовлює зсув атомів $(Sr,Ln)(2)$ майже до границі перовськітоподібного блоку (рис. 5.63).

Слід також відзначити, що зменшення розміру атому РЗЕ в тетрагональній ШПС індатостанатів $Sr_2LnB^{III}TiO_7$ ($Ln = La, Pr$) супроводжується досить суттєвим (\sim в 3 рази) збільшенням ступеня деформації октаедрів $(In,Sn)O_6$, в той час як величини $\Delta(Sr,Ln)(1)O_{12}$ та $\Delta(Sr,Ln)(2)O_9$ практично незмінні (табл. 5.13).

Аналіз протяжності рядів титанвмісних сполук $Sr_2LnB^{III}TiO_7$ ($Ln = La - Sm, B^{III} = Sc, In$) [51-53] та олововмісних сполук $Sr_2LnB^{III}SnO_7$

(Ln = La, Pr, $B^{III} = Sc, In$) [52,55] показав значно меншу стабільність ШПС останніх. Вірогідною причиною цього є відмінності кристалохімічної поведінки атомів Ti та Sn. Так, якщо Ti є одним із найбільш типових атомів B-позиції сполук із ШПС різних сімейств [56], то входження атомів Sn в B-позицію ШПС нехарактерно і кількість відомих олововмісних сполук із ШПС дуже обмежена.

5.3 Взаємозв'язки склад – особливості будови шаруваті перовськітоподібної структури скандатів та індатів $A^{II}Ln_nB^{III}_nO_{3n+1}$ і $(A^{II},Ln)_{n+1}(B^{III},B^{IV})_nO_{3n+1}$.

Цілеспрямований пошук та синтез нових сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ неможливий без виявлення чинників, які впливають на можливість їх утворення та існування, що і становило мету робіт [57,58].

Аналіз розмірних параметрів атомів типів A (A^{II}, Ln) і B в двошаровій ШПС сполук і фаз типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ показав, що можливість їх утворення і існування в суттєвій мірі визначається розмірами атому лужноземельного металу [57]. Зокрема, жодної двошарової Ca – вмісної сполуки $CaLn_2B_2^{III}O_7$ досі отримати не вдалося, а існування і будова сполук $SrLn_2B_2^{III}O_7$ ($B^{III} = Al, Fe, Sc$) та $BaLn_2B_2^{III}O_7$ ($B^{III} = Fe, Sc, In$) надійно встановлені (табл.5.14). Відсутність сполук $SrLn_2In_2O_7$ та $BaLn_2Al_2O_7$ обумовлена, ймовірно, невідповідністю розмірів внутрішньблокових кубооктаедричних пустот в ШПС цих сполук розмірам катіонів Sr^{2+} та Ba^{2+} .

Проведений в [57] аналіз особливостей будови двошарової структури достатньо повних морфотропних рядів відомих ізоформульних шаруватих перовскітів складу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ ($A^{II} = Sr, Ba, Ln, B^{III} = Al, Fe, Sc, In$) [56] показав, що характер структурних змін (ступеня деформації міжблокових поліедрів $(A^{II},Ln)O_9$, міжблокової відстані $(A^{II},Ln) - O$, розподілу атомів типів A^{II} та Ln) в двошаровій структурі для всіх рядів цих сполук залежить від розміру атомів РЗЕ.

Таблиця 5.14.

Деякі кристалографічні характеристики сполук та фаз типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ ($A^{II} = Sr, Ba, B = Al, Fe, Sc, In$) з ШПС [57].

Сполука	Просторова група	Область існування ШПС	Міжблокові відстані (A^{II}, Ln) – O, нм	Ступені деформації ($\Delta \cdot 10^{-4}$) міжблокових полієдрів (A^{II}, Ln)O ₉
SrLn ₂ Al ₂ O ₇ [9]	<i>I4/mmm</i>	La – Ho	0,257(La) – 0,216(Ho)	4(La) – 44(Ho)
SrLn ₂ Fe ₂ O ₇ [9]	<i>I4/mmm</i>	La – Dy	0,253(La) – 0,243(Dy)	7(La) – 15(Dy)
SrLn ₂ Sc ₂ O ₇ [21]	<i>Fmmm</i>	La – Tb	0,222(2)(La) – 0,191(3)(Tb)	68(La) – 149(Tb)
SrLa _{2-x} Dy _x Sc ₂ O ₇ [34]	<i>Fmmm</i>	$0 \leq x \leq 1,6$	0,222(2)(La) – 0,200(1) ($x = 1,5$)	68(La) – 147 ($x = 1,5$)
SrLa ₂ Sc _{2-x} In _x O ₇ [41]	<i>Fmmm</i>	$0 \leq x \leq 0,4$	0,222(2) ($x = 0$) – 0,213(1) ($x = 0,4$)	68($x = 0$) – 95 ($x = 0,4$)
BaLn ₂ Fe ₂ O ₇ [45]	<i>I4/mmm</i>	La – Gd	0,238(La)	42(La)
BaLn ₂ Sc ₂ O ₇ [22]	<i>P4₂/mnm</i>	La – Gd	0,231(2)(La) – 0,207(1)Gd	208(La) – 237(Gd)
BaLn ₂ In ₂ O ₇ [25]	<i>P4₂/mnm</i>	La – Nd	0,230(2)(La) – 0,223(2)(Nd)	234(La) – 279(Nd)
BaLa _{2-x} Sm _x In ₂ O ₇ [39]	<i>P4₂/mnm</i>	$0 \leq x \leq 1,8$	0,230(2) ($x = 0$) – 0,214(1) ($x = 1,8$)	234 ($x = 0$) – 250 ($x = 1,8$)
BaNd _{2x} Sm _x In ₂ O ₇ [40]	<i>P4₂/mnm</i>	$0 \leq x \leq 1,8$	0,223(2) ($x = 0$) – 0,206(2) ($x = 1,8$)	279 ($x = 0$) – 338 ($x = 1,8$)

Зокрема, в рядах сполук $\text{SrLn}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$ та $\text{BaLn}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$ при наближенні їх складу до межі морфотропного переходу шаруватої структури відбувається поступове зменшення довжини міжблокової відстані (A^{II}, Ln) – O та послідовне збільшення ступеня деформації міжблокових поліедрів (A^{II}, Ln)O₉ (табл. 5.14).

Збільшення деформованості поліедрів (A^{II}, Ln)O₉ свідчить про зростання напруженості в міжблоковому просторі ШПС сполук $A^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$, а поступове зменшення відстані між сусідніми перовськітоподібними блоками наближає будову їх ШПС до будови тривимірного перовськіту. Одночасна сумарна дія таких змін поступово дестабілізує ШПС і є однією із основних причин, що обмежують протяжність морфотропних рядів сполук типу $A^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$ з ШПС. Поступове наближення будови ШПС сполук типу $A^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$ до будови перовськіту при зменшенні розміру атомів РЗЕ обумовлює появу фази зі структурою саме перовськіту при обриві морфотропного ряду. Її утворення є також цілком очікуваним, оскільки в координатах $R_A - R_B$ поле сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з ШПС знаходиться усередині значно більшої перовськітної області.

Співставлення заповнюваності атомами A^{II} , і Ln міжблокової (поліедр AO_9) та внутрішньоблокової (поліедр AO_{12}) позицій в двошаровій структурі $\text{SrLn}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$ ($B^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Sc}$) показало, що зі зменшенням розміру атомів РЗЕ відбувається поступова зміна характеру розподілу атомів Sr та РЗЕ: від частково упорядкованого (Ln = La) із переважною локалізацією атомів Sr у внутрішньоблокових поліедрах AO_{12} до повністю упорядкованого (Ln = Eu, Gd, Tb, $B^{\text{III}} = \text{Sc}$) або майже повністю упорядкованого (Ln = Ho, $B^{\text{III}} = \text{Al}$) з локалізацією атомів Sr лише у поліедрах AO_{12} , а менших за розмірами атомів РЗЕ лише у зовнішньоблокових поліедрах LnO_9 .

У випадку атомів Ba і РЗЕ вищезазначені чинники обумовлюють неможливість входження великих атомів Ba в поліедри AO_9 та їх повністю упорядковане розміщення лише у внутрішньоблокових поліедрах AO_{12} двошарової структури Ba-вмісних перовськітів $\text{BaLn}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$ ($B^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$) (табл. 5.15).

Таблиця 5.15.

Заповнення міжблокової A – позиції в ШПС сполук типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ ($A^{II} = Sr, Ba, B = Al, Sc, In$).

	Заповнення міжблокової A – позиції в полієдрі $(A^{II}, Ln)O_9$					
Ln	$SrLn_2Al_2O_7$ [9]	$SrLn_2Sc_2O_7$ [21]	x	$SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ [34]	$BaLn_2Sc_2O_7$ [22]	$BaLn_2In_2O_7$ [25]
La	0,635 La + 0,365 Sr	0,79(2) La + 0,21(2) Sr	0	0,79(2) La + 0,21(2) Sr	1,0 La	1,0 La
Pr	-	0,90(2) Pr + 0,1(2) Sr	0,5	0,64(2) La + 0,25(2) Dy + 0,11(2) Sr	1,0 Pr	1,0 Pr
Nd	0,73 Nd + 0,27 Sr	0,90(2) Nd + 0,1(2) Sr	1,0	0,42(2) La + 0,50(2) Dy + 0,08(2) Sr	1,0 Nd	1,0 Nd
Sm	0,78 Sm + 0,22 Sr	0,93(2) Sm + 0,07(2) Sr	1,5	0,25(2) La + 0,75(2) Dy	1,0 Sm	-
Eu	0,835 Eu + 0,165 Sr	1,0 Eu	-	-	1,0 Eu	-
Gd	0,86 Gd + 0,14 Sr	1,0 Gd	-	-	1,0 Gd	-
Tb	0,875 Tb + 0,125 Sr	1,0 Tb	-	-	-	-
Dy	0,895 Dy + 0,105 Sr	-	-	-	-	-
Ho	0,91 Ho + 0,09 Sr	-	-	-	-	-

В роботі [57] виявлено, що ще одним фактором, який суттєво (в 2 - 6) разів збільшує ступінь деформації поліедрів AO_9 та зменшує довжину міжблокового зв'язку $A - O$ в ШПС аналогічних за елементним складом сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, є товщина (кількість (n) шарів октаедрів BO_6) перовськітоподібного блоку (табл. 5.16).

Таблиця 5.16.

Величини ступеня деформації (Δ) поліедрів AO_9 та довжини міжблокових зв'язків $A - O$ в ШПС відомих та гіпотетичних сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ [57].

Сполука $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$	n (кількість шарів октаедрів BO_6 в перовськітоподібному блоці)	$\Delta AO_9 \cdot 10^4$	Довжина міжблокового зв'язку $A - O$, нм
SrEuScO ₄ [3]	1	20	0,245(2)
SrEu ₂ Sc ₂ O ₇ [21]	2	132	0,201(2)
Неіснуючий „SrEu ₃ Sc ₃ O ₁₀ ”	3	>> 130	<< 0,20
BaLaInO ₄ [4]	1	106	0,243(1)
BaLa ₂ In ₂ O ₇ [25]	2	234	0,230(2)
Неіснуючий „BaLa ₃ In ₃ O ₁₀ ”	3	>> 230	<< 0,23
SrLaInO ₄ [4]	1	192	0,238(2)
Неіснуючий „SrLa ₂ In ₂ O ₇ ”	2	>> 200	<< 0,23
SrPrInO ₄ [4]	1	249	0,232(2)
Неіснуючий „SrPr ₂ In ₂ O ₇ ”	2	>> 250	<< 0,23

Вірогідною причиною цього є те, що зі зростанням кількості шарів октаедрів BO_6 в перовськітоподібних блоках та зі зменшенням відстані між

ними будова ШПС сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ наближається до будови тривимірного перовськіту, що, безсумнівно сприяє зросту напруженості в міжблоковому просторі і збільшенню деформації поліедрів AO_9 міжблокового шару. Оціночні значення величин ступеней деформації Δ поліедрів AO_9 для гіпотетичних тришарових $A^{II}Ln_3B_3^{III}O_{10}$ або двошарових сполук $SrLn_2In_2O_7$ ($Ln = La, Pr$) будуть суттєво більшими, аніж максимально відомі величини ΔAO_9 для існуючих сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, що унеможливило їх утворення та існування (табл. 5.16). Слід також відзначити, що довжина міжблокового зв'язку $A - O$ (відстань між блоками) для сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з максимальним значенням n близька до мінімально відомих довжин зв'язків $A^{II} - O$. В цілому, збільшення числа шарів октаедрів BO_6 в перовськітоподібному блоці сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ трансформує їх двовимірну ШПС в тривимірну структуру перовськіту.

Проведений в роботі [58] аналіз даних про особливості будови шаруватої структури ізовалентно заміщених двошарових фаз типу $A_{1-x}^{II}A_x^{II*}Ln_2B_2^{III}O_7$ та $A^{II}Ln_{2-x}Ln_x^*B_2^{III}O_7$ ($A^{II} = Ba, Sr, A^{II*} = Sr, Ca, Ln = La, Nd, Ln^* = Sm, Dy, B^{III} = In, Sc$) [56] виявив низку загальних взаємозв'язків між складом і особливостями будови їх шаруватої структури (типом сингонії, ступенями деформації поліедрів AO_9 , AO_{12} і довжинами міжблокового зв'язку $A - O$) та дав можливість узагальнити особливості впливу ізовалентного заміщення атомів A^{II} та Ln в двошаровій структурі перовськітів $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ на її будову. Зокрема, встановлено:

- збільшення ступеня заміщення як атомів Ln у поліедрах AO_9 , так і атомів A^{II} у поліедрах AO_{12} ШПС $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln^*)_2B_2^{III}O_7$ на менші за розміром атоми типу A^{II*} і Ln^* підвищує ступінь деформації (Δ) міжблокових поліедрів AO_9 незалежно від типу сингонії ШПС ізовалентно заміщених твердих розчинів (таблиця 5.17, рис. 5.64а);

- величина ступеня деформації міжблокових поліедрів ΔAO_9 у твердих розчинах $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln^*)_2 B_2^{III} O_7$ з тетрагональною ШПС (пр. гр. $P4_2/mnm$) значно (в рази) перевищує значення ΔAO_9 у твердих розчинах з менш високосиметричною ромбічною ШПС (пр. гр. $Fmmm$) (таблиця 5.17). Слід відзначити, що величина ступеня деформації Δ міжблокових поліедрів $(Nd, Sm)O_9$ в ШПС фази $BaNd_{0,2}Sm_{1,8}In_2O_7$ з максимальним ступенем заміщення атомів неодиму ($338 \cdot 10^{-4}$) близька до максимального відомих значень ΔAO_9 для сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з ШПС;
- збільшення ступеня заміщення атомів типу A^{II} та Ln як у поліедрах AO_9 , так і AO_{12} ШПС $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln^*)_2 B_2^{III} O_7$ на менші за розміром атоми замісників A^{II*} і Ln^* зменшує відстань між суміжними перовськітоподібними блоками (довжину міжблокового зв'язку $A - O$) незалежно від типу сингонії ШПС ізовалентно заміщених твердих розчинів (таблиця 5.17, рис. 5.646);
- величина ΔAO_{12} у твердих розчинах $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln^*)_2 B_2^{III} O_7$ з ромбічною ШПС (пр. гр. $Fmmm$) набагато (як правило, в рази) менша за значення ΔAO_{12} у твердих розчинах з більш високосиметричною тетрагональною (пр. гр. $P4_2/mnm$) ШПС;
- аналіз одержаних нами результатів про розподіл атомів лужноземельних елементів та атомів РЗЕ в поліедрах ШПС твердих розчинів $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln^*)_2 B_2^{III} O_7$ виявив певні закономірності в характері їх локалізації по кристалографічних позиціях ШПС. Зокрема, ступінь заповнюваності атомами лужноземельних елементів і атомами РЗЕ міжблокової (поліедр AO_9) та внутрішньблокової (поліедр AO_{12}) позицій у ШПС $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln^*)_2 B_2^{III} O_7$ визначається величиною різниці їх розмірів (таблиця 5.17). Великі атоми Ва в ШПС $A^{II}Ln_{2-x}Ln^*B_2^{III}O_7$ розташовуються лише у внутрішньблокових поліедрах AO_{12} , у випадку більш близьких за розмірами атомів Sr і La має місце їх одночасне розміщення в поліедрах AO_9

та AO_{12} (системи $Sr_{1-x}Ca_xLa_2Sc_2O_7$ та $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$, $x = 0 - 1$) із переважною локалізацією атомів стронцію у внутрішньоблокових поліедрах. А збільшення вмісту меншого за розміром атома РЗЕ (збільшення різниці в розмірах атомів Sr і РЗЕ) в системі $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ ($x = 1,5$) призводить до повного витіснення атома стронцію в поліедр AO_{12} (система $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ з $x = 1,5$). Встановлені закономірності розподілу атомів лужноземельних металів та атомів РЗЕ обумовлені, очевидно, як неможливістю входження великих атомів Ва у невеликі поліедри AO_9 , так і послідовним зменшенням міжблокової відстані в рядах фаз $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln^*)_2B_2^{III}O_7$, що зумовлює поступове витіснення атомів Sr із міжблокового простору (поліедрів AO_9) у кубооктаедричні пустоти перовськітоподібного блока (поліедри AO_{12});

- збільшення ступеня деформації міжблокових поліедрів AO_9 зі збільшенням ступеня заміщення атомів типу A^{II} і Ln обумовлює зростання напруженості в міжблоковому просторі ШПС твердих розчинів $A_{1-x}^{II}A_x^{II*}Ln_2B_2^{III}O_7$ і $A^{II}Ln_{2-x}Ln_x^*B_2^{III}O_7$, а зменшення відстані між двовимірними перовськітоподібними блоками в ШПС цих ізовалентно заміщених твердих розчинів наближує будову двовимірної ШПС $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln^*)_2B_2^{III}O_7$ до будови термодинамічно значно стабільнішої тривимірної структури перовськіту. Сумарна дія цих обох факторів поступово дестабілізує ШПС і обмежує область її існування в рядах твердих розчинів $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln^*)_2B_2^{III}O_7$. Підтвердженням такого механізму руйнації ШПС твердих розчинів $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln^*)_2B_2^{III}O_7$ є поява фази з тривимірною структурою типу перовськіту при перевищенні межі ізовалентного заміщення атомів A^{II} та Ln.

Таблиця 5.17.

Деякі кристалографічні характеристики твердих розчинів типу $A_{1-x}^{II}A_x^{II*}Ln_2B_2^{III}O_7$ і $A^{II}Ln_{2-x}Ln_x^*B_2^{III}O_7$ ($A = Ba, Sr$,

$A^* = Sr, Ca, Ln = La, Nd, Ln^* = Sm, Dy, B^{III} = In, Sc$) з ШПС [58].

Склад	Область існування ШПС (пр. гр.)	Склад міжблокових поліедрів AO_9 та ступінь їх деформації ($\Delta \cdot 10^4$)	Склад внутрішньблокових поліедрів AO_{12} та ступінь їх деформації ($\Delta \cdot 10^4$)	Міжблокова відстань, нм
$Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ [31]	$0 \leq x \leq 0,75$ ($x = 0, P4_2/mnm$) ($x = 0,2 - 0,75, Fmmm$)	LaO_9 234 ($x = 0, P4_2/mnm$) 74 – 90 ($Fmmm$)	$(Ba,Sr)O_{12}$ 72 ($P4_2/mnm$) 4 – 2 ($Fmmm$)	0,230(2) ($P4_2/mnm$) 0,238(2) – 0,215(2) ($Fmmm$)
$Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ [32,33]	$0 \leq x \leq 0,2$ ($P4_2/mnm$)	NdO_9 279 – 287	$(Ba,Sr)O_{12}$ 32 – 35	0,223(2) – 0,214(1)
$Sr_{1-x}Ca_xLa_2Sc_2O_7$ [30]	$0 \leq x \leq 0,15$ ($Fmmm$)	$(Sr,La)O_9$ 68 – 72	$(Sr,La,Ca)O_{12}$ 3 – 5	0,222(2) – 0,215(1)
$BaLa_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ [39]	$0 \leq x \leq 1,8$ ($P4_2/mnm$)	LnO_9 234 – 250	BaO_{12} 72 – 95	0,230(2) – 0,214(1)
$BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ [40]	$0 \leq x \leq 1,8$ ($P4_2/mnm$)	LnO_9 279 – 338	BaO_{12} 32 – 108	0,223(2) – 0,206(2)
$BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ [37]	$0 < x \leq 1,0$ ($P4_2/mnm$)	LnO_9 208 – 247	BaO_{12} 60 – 65	0,231(2) – 0,214(1)
$SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ [34]	$0 \leq x \leq 1,6$ ($Fmmm$)	$(Sr,La)O_9$ ($x = 0$) $(Sr,La,Dy)O_9$ ($x = 0,5 - 1$) $(La,Dy)O_9$ ($x = 1,5$) 68 – 147	$(Sr,La)O_{12}$ ($x = 0 - 1$) SrO_{12} ($x = 1,5$) 3 – 34	0,222(2) – 0,200(1)

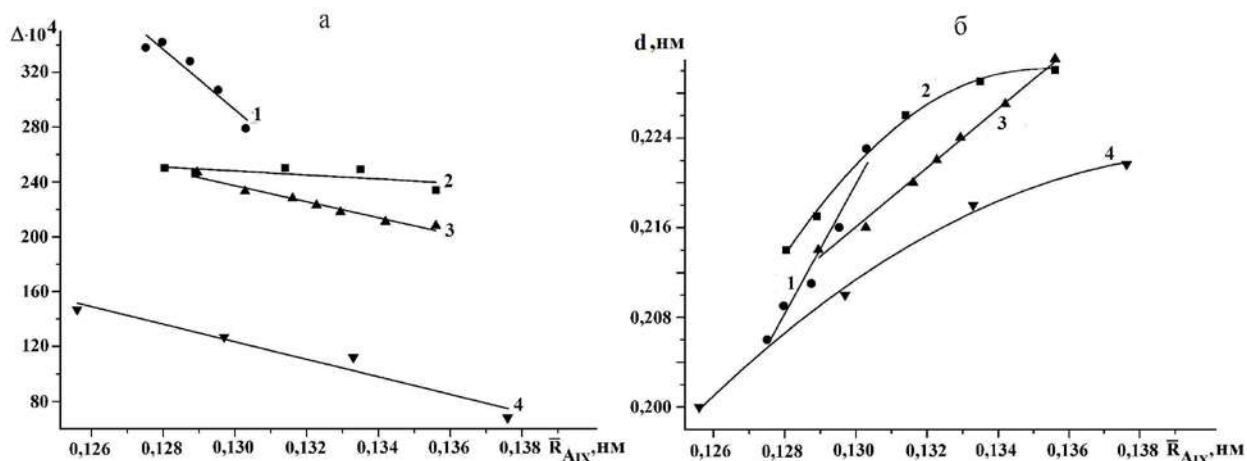


Рис. 5.64. Залежності ступеня деформації міжблокових поліедрів AO_9 (а) і довжини міжблокового зв'язку $A - O$ (б) від величини середнього йонного радіуса атомів металів у поліедри AO_9 : 1 – $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$, 2 – $BaLa_{2-x}Sm_xIn_2O_7$, 3 – $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$, 4 – $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ [58].

Порівняльний аналіз даних про зміни в будові гетеровалентно заміщеної ШПС у найбільш протяжних рядах $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}In_xO_4$ та $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}In_xO_7$ (табл. 5.17, 5.18, рис. 5.65 5.66) виявив два типи взаємозв'язків між ступенем гетеровалентного заміщення атомів A - і B -позицій та особливостями будови їх ШПС (ступенями деформації поліедрів AO_9 , BO_6 і довжинами міжблокового зв'язку $A - O$) [47-49,51,53,55].

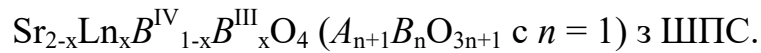
Зокрема,одночасна заміна атомів Sr на атоми РЗЕ та атомів Ti або Sn на атоми In в ШПС одно- і двошарових сполук $Sr_{n+1}B^{IV}_nO_{3n+1}$ призводить до збільшення ступеня деформації (Δ) міжблокових поліедрів AO_9 та октаедрів BO_6 незалежно від типу сингонії ШПС вихідного та гетеровалентно заміщених зразків (табл. 5.17, 5.18, рис. 5.65, 5.66). Оціночні екстрапольовані величини значень ступеня деформації міжблокових поліедрів AO_9 для неіснуючих сполук $SrNdInO_4$ та $SrLn_2In_2O_7$ ($Ln = La - Sm$) перевищують максимальні відомі значення для сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з ШПС.

Входження атомів РЗЕ та In в ШПС одно- і двошарових сполук $Sr_{n+1}B^{IV}_nO_{3n+1}$ зменшує відстань між суміжними перовськітоподібними блоками (довжину міжблокового зв'язку $A - O$) в ШПС гетеровалентно заміщених зразків (табл. 5.17, 5.18, рис. 5.65). Слід відзначити, що для сполук $Sr_2LnB^{IV}InO_7$

(Ln = La – Sm), які є продуктом максимально можливого ступеня гетеровалентного заміщення в системах $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}In_xO_7$ [52], довжина міжблокового зв'язку A – O (відстань між блоками) близька до мінімально відомих довжин зв'язків A – O сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$.

Таблиця 5.17.

Деякі кристалографічні характеристики одношарових сполук та фаз типу



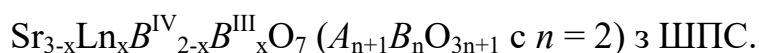
Ln	B^{IV}	B^{III}	x	Склад	Міжблокова відстань, нм	ΔAO_9	ΔBO_6	Пр. гр.
La	Ti	In	0	Sr_2TiO_4 [6,56]	0,256(2)	$5 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$	$I4/mmm$
			0,5	$Sr_{1,5}La_{0,5}Ti_{0,5}In_{0,5}O_4$ [47]	0,242(1)	$79 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$P4_2/mnm$
			1	$SrLaInO_4$ [4]	0,238(2)	$192 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$Pbca$
Pr	Ti	In	0	Sr_2TiO_4 [6,56]	0,256(2)	$5 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$	$I4/mmm$
			0,5	$Sr_{1,5}Pr_{0,5}Ti_{0,5}In_{0,5}O_4$ [47]	0,231(1)	$87 \cdot 10^{-4}$	$14 \cdot 10^{-4}$	$P4_2/mnm$
			1	$SrPrInO_4$ [4]	0,232(2)	$249 \cdot 10^{-4}$	$16 \cdot 10^{-4}$	$Pbca$
Nd	Ti	In	0	Sr_2TiO_4 [6,56]	0,256(2)	$5 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$	$I4/mmm$
			0,5	$Sr_{1,5}Nd_{0,5}Ti_{0,5}In_{0,5}O_4$ [47]	0,222(1)	$99 \cdot 10^{-4}$	$29 \cdot 10^{-4}$	$P4_2/mnm$
			1	“ $SrNdInO_4$ ” [4]	-	-	-	-
La	Sn	In	0	Sr_2SnO_4 [6,56]	0,240(1)	$48 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$Pccn$
			0,5	$Sr_{1,5}La_{0,5}Sn_{0,5}In_{0,5}O_4$ [48]	0,233(2)	$97 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$Pbca$
			1	$SrLaInO_4$ [4]	0,238(2)	$192 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$Pbca$
Pr	Sn	In	0	Sr_2SnO_4 [6,56]	0,240(1)	$48 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$Pccn$
			0,5	$Sr_{1,5}Pr_{0,5}Sn_{0,5}In_{0,5}O_4$ [48]	0,233(2)	$115 \cdot 10^{-4}$	$13 \cdot 10^{-4}$	$Pbca$
			1	$SrPrInO_4$ [4]	0,232(2)	$249 \cdot 10^{-4}$	$16 \cdot 10^{-4}$	$Pbca$
Nd	Sn	In	0	Sr_2SnO_4 [6,56]	0,240(1)	$48 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$Pccn$
			0,5	$Sr_{1,5}Nd_{0,5}Sn_{0,5}In_{0,5}O_4$ [48]	0,235(2)	$143 \cdot 10^{-4}$	$21 \cdot 10^{-4}$	$Pbca$
			1	“ $SrNdInO_4$ ” [4]	-	-	-	-

В цілому, зростання ступеня деформації міжблокових поліедрів AO_9 призводить до збільшення напруженості в міжблоковому прошарку гетеровалентно заміщеної ШПС $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}In_xO_4$ і $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}In_xO_7$, а скорочення відстані між блоками наближує будову їх двовимірної ШПС до

будови термодинамічно значно стабільніших тривимірних структур. Як і у випадку ізовалентного заміщення, одночасна сумарна дія цих чинників поступово дестабілізує ШПС і обмежує область її існування в рядах $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}In_xO_4$ та $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}In_xO_7$ (зокрема, пояснює відсутність $SrNdInO_4$ та $SrLn_2In_2O_7$ ($Ln = La - Sm$) з ШПС). Аналогічно ізовалентному заміщенню, доказом такого механізму руйнування ШПС гетеровалентно заміщених фаз $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}In_xO_4$ та $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}In_xO_7$ є утворення фаз з тривимірними структурами типу перовськіту і $CaFe_2O_4$. при перевищенні порогу заміщення атомів Sr та B^{IV} в ШПС $Sr_{n+1}B^{IV}_nO_{3n+1}$ [47,48,49,53,55,52].

Таблиця 5.18.

Деякі кристалографічні характеристики двошарових сполук та фаз типу



Ln	B^{IV}	B^{III}	x	Склад	Міжблокова відстань, нм	ΔAO_9	ΔBO_6	Пр. гр.
La	Ti	In	0	$Sr_3Ti_2O_7$ [6,56]	0,253(2)	7	0,6	$I4/mmm$
			1	$Sr_2LaTiInO_7$ [53]	0,237(2)	$199 \cdot 10^{-4}$	$10 \cdot 10^{-4}$	$P4_2/mnm$
			2	“ $SrLa_2In_2O_7$ ” [52,53,55]	-	-	-	-
Pr	Ti	In	0	$Sr_3Ti_2O_7$ [6,56]	0,253(2)	7	0,6	$I4/mmm$
			1	$Sr_2PrTiInO_7$ [53]	0,237(2)	$201 \cdot 10^{-4}$	$13 \cdot 10^{-4}$	$P4_2/mnm$
			2	“ $SrPr_2In_2O_7$ ” [52,53, 55]	-	-	-	-
Nd	Ti	In	0	$Sr_3Ti_2O_7$ [6, 56]	0,253(2)	7	0,6	$I4/mmm$
			1	$Sr_2NdTiInO_7$ [53]	0,235(2)	$232 \cdot 10^{-4}$	$15 \cdot 10^{-4}$	$P4_2/mnm$
			2	“ $SrNd_2In_2O_7$ ” [52,53, 55]	-	-	-	-
Sm	Ti	In	0	$Sr_3Ti_2O_7$ [6,56]	0,253(2)	7	0,6	$I4/mmm$
			1	$Sr_2SmTiInO_7$ [53]	0,226(2)	$296 \cdot 10^{-4}$	$24 \cdot 10^{-4}$	$P4_2/mnm$
			2	“ $SrSm_2In_2O_7$ ” [52,53, 55]	-	-	-	-
La	Sn	In	0	$Sr_3Sn_2O_7$ [6,56]	0,2404(8)	$54 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$Cmcm$
			1	$Sr_2LaSnInO_7$ [55]	0,241(2)	$184 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$P4_2/mnm$
			2	“ $SrLa_2In_2O_7$ ” [52, 53, 55]	-	-	-	-
Pr	Sn	In	0	$Sr_3Sn_2O_7$ [6,56]	0,2404(8)	$54 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$Cmcm$
			1	$Sr_2PrSnInO_7$ [55]	0,225(2)	$179 \cdot 10^{-4}$	$29 \cdot 10^{-4}$	$P4_2/mnm$
			2	“ $SrPr_2In_2O_7$ ” [52, 53, 55]	-	-	-	-

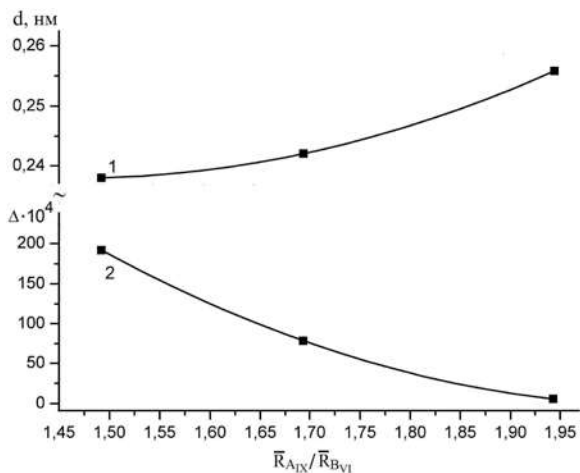


Рис. 5.65. Залежності довжини міжблокової відстані (1) та ступеня деформації (Δ) міжблокових поліедрів $(\text{Sr},\text{La})\text{O}_9$ (2) в ШПС $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0,5$ та 1) від співвідношення величин середніх йонних радіусів атомів A - і B -позицій ШПС $\bar{R}_{AIX}/\bar{R}_{BVI}$.

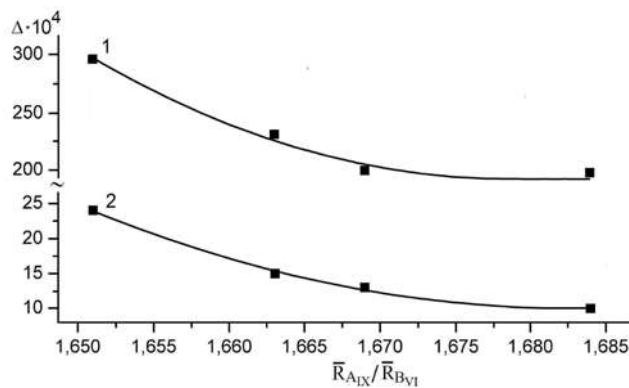


Рис. 5.66. Залежності ступеня деформації (Δ) поліедрів $(\text{Sr},\text{Ln})\text{O}_9$ (1) і $(\text{Ti},\text{In})\text{O}_6$ (2) в ШПС $\text{Sr}_2\text{LnTiInO}_7$ ($\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ з $x = 1$) від співвідношення величин середніх йонних радіусів атомів A - і B -позицій ШПС $\bar{R}_{AIX}/\bar{R}_{BVI}$.

Одним із найбільш впливових структурних чинників на властивості оксидних сполук є деформованість їх кристалічної структури. Наведені в цьому розділі результати свідчать про значний вплив як ізовалентного, так і гетеровалентного заміщення атомів в ШПС сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ на будову новоутворених фаз, зокрема свідчать про суттєве збільшення деформованості міжблокового шару поліедрів AO_9 . Це дає підстави для використання цих типів заміщення для подальшого цілеспрямованого регулювання структурно чутливих властивостей матеріалів на основі сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з ШПС.

5.4 Література до Розділу 5.

1. Patel R. LnSrScO₄ (Ln = La, Ce, Pr, Nd and Sm) systems and structure correlations for A₂BO₄ (K₂NiF₄) structure types / R. Patel, C. Simon, M.T. Weller // J. Sol. St. Chem. – 2007 – V. 180. – P. 349-359.
2. Kim I.S. Humidity sensing effects of the layered oxides SrO·(LaScO₃)_n (n = 1,2, ∞) / I.S. Kim, T. Nakamura, M. Itoh // J. Ceram. Soc. Jap. – 1993. – V. 101, № 7. – P. 779-782.
3. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура SrEuScO₄ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.П. Ящук // Доп. НАН України. – 2009 – № 4. – С. 158-163.
4. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура BaLnInO₄ та SrLnInO₄ (Ln - La, Pr) / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська // Доп. НАН України – 2009. – № 10. – С. 160-166.
5. Kim I.S. Structural and dielectric studies on the new series of layered compounds, strontium lanthanum scandium oxides / I.S. Kim, H. Kawaji, M. Itoh, T. Nakamura // Mat. Res. Bull. – 1992. – V. 27, №. 10. – P. 1193-1203.
6. Lichtenberg F. Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type A_nB_nO_{3n+2}, A'A_{k-1}B_kO_{3k+1} and A_mB_{m-1}O_{3m} / F. Lichtenberg, A. Herrnberger, K. Wiedenmann // Progress in Solid State Chemistry – 2008. – V. 36, № 4. – P. 253-387.
7. Краєвська Я.А. Синтез, будова і властивості шаруватих оксидних сполук і фаз типу A_{n+1}B_nO_{3n+1} та A_nB_nO_{3n+1}. Дис. канд. хім. наук: 02.00.01. – Київ, 2010, 237 с.
8. Kato S. Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite La_{1-x}Sr_{1+x}InO_{4-d} / S. Kato, M. Ogasawara, M. Sugai, S. Nakata // Solid State Ionics – 2002. – V. 149. – P. 53-57.
9. International Crystal Structure Database (ICSD); Powder diffraction file 2003: PDF – 2, Database Sets 1-89.

10. Тітов Ю.О. Зміни будови шаруватої структури скандату SrLaScO_4 при ізовалентному заміщенні атомів стронцію / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак // Доп. НАН України – 2019. – № 7. – С. 59-65.
11. Тітов Ю.О. Вплив складу на будову шаруватої перовськітоподібної структури індатів $\text{A}^{\text{II}}\text{LaInO}_4$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, А.А.Бабарик, М.В.Тимошенко // Доп. НАН України – 2017. – № 4. – С. 70-75.
12. Titov Y.A. Effect of size factor on the Ruddlesden-Popper single-slab compounds structure features / Y.A. Titov, N.N. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna, N.Y. Strutynska // French-Ukrainian J. Chemistry – 2019. – V. 7, № 1. – P. 10-15.
13. Тітов Ю.О. Ізовалентне заміщення атомів А-позиції в шаруватій структурі $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ (Me = Ba, Sr, B^{III} = Sc, In) / Ю.О.Тітов, М.С.Слободяник, Я.А.Краєвська, В.В.Чумак // Укр. хім. жур. – 2016. – Т. 82, № 2. – С. 67-70.
14. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halcogenides // Acta Crystallogr. – 1976. – V. A32, № 5. – P. 751-767.
15. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура шаруватих перовськітів $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$ / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Н.Ю. Струтинська, В.В. Чумак // Доп. НАН України – 2022. – № 2. – С. 75-82.
16. Тітов Ю.О. Вплив заміщення атомів лантану на будову шаруватої структури індатів $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, О.І. Наконечна // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii* – 2019. – №. 1. – P. 67-72.
17. Тітов Ю.О. Синтез та особливості будови шаруватої структури $\text{SrLa}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_4$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, М.В. Тимошенко, Л.В. Томазенко // Доп. НАН України – 2019. – № 1. – С. 72-78.
18. Тітов Ю.О. Вплив заміщення атомів лантану на будову шаруватої структури індатів $\text{BaLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник,

- В.В. Чумак, М.В. Тимошенко, Т.Ю. Слива // Доп. НАН України – 2020. – № 5. – С. 86-94,
19. Ruddlesden S. N., Popper P. (1957). New compounds of the K_2NiF_4 type / S.N. Ruddlesden, P. Popper // *Acta Crystallogr.* – V. 10, № 7. – P. 538-539.
20. Тітов Ю.О. Вплив складу на будову шаруватої структури $SrNdSc_{1-x}In_xO_4$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В.Чумак, О.І.Наконечна // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* – 2019. – № 3. – P. 53-58.
21. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура шаруватих скандатів $SrLn_2Sc_2O_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявіна, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.В. Чумак // Доп. НАН України – 2009. – № 3. – С. 155-161.
22. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура $BaLn_2Sc_2O_7$ / Ю.О.Тітов, Н.М.Білявіна, В.Я.Марків, М.С.Слободяник, Я.А.Краєвська, В.П.Ящук, В.В.Чумак // Доп. НАН України – 2009. – № 5. – С. 172-178.
23. Caldes M. Novel indates $Ln_2BaIn_2O_7$, n = 2 members of the Ruddlesden-Popper family (Ln = La, Nd) / M. Caldes, C. Michel, T. Rouillon, M. Hervieu, B. Raveau // *J. Mater. Chem.* – 2002. – V. 12, № 3. – P. 473-476.
24. Pelle F. Structural and spectroscopic study of a new indium based oxide / F. Pelle, N. Gardant, E. Antic-Fidancev, T. Rouillon, M. Caldes, C. Michel, M. Hervieu // *Annales de Chimie: Sciences des Materiaux.* – 1998. – V. 23, № 1 – 2. – P. 327-330.
25. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура $BaLn_2In_2O_7$ / Ю.О.Тітов, Н.М.Білявіна, В.Я.Марків, М.С.Слободяник, Я.А.Краєвська, В.П.Ящук // Доп. НАН України – 2010. – № 1. – С. 148-154.
26. Liferovich R.P. A structural study of ternary lanthanide orthoscandate perovskites / R.P. Liferovich, R.H. Mitchell // *J. Sol. St. Chem.* – 2004. – V. 177. – P. 2188-2197.
27. Brown I.D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database / I.D. Brown, D. Altermatt // *Acta Crystallographica* – 1985. – V. B41, № 4. – P. 244-247.

28. Samaras D. Determination des structures de deux ferrites mixtes nouveaux de formule $BaLa_2Fe_2O_7$ et $SrTb_2Fe_2O_7$ / D. Samaras, A. Collomb, J. C. Joubert // *J. Sol. St. Chem.* – 1973. – V. 7. – P. 337-348.
29. Joubert J.C. Sur quelques nouveaux oxydes mixtes de formule $BaLn_2Fe_2O_7$ et $SrLn_2Fe_2O_7$ / J.C. Joubert, D. Samaras, A. Collomb, G. Le Flem, A. Daoudi // *Mat. Res. Bull.* – 1971. – V. 6, № 5. – P. 341-344.
30. Titov Y.A. Effect of strontium atoms substitution on the features of two-slab structure of $Sr_{1-x}Ca_xLa_2Sc_2O_7$ scandates / Y.A. Titov, N.M. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna, N.Y. Strutynska // *French-Ukrainian J. Chem.* – 2021. – V. 9, № 1. – P. 44-50.
31. Тітов Ю.О. Кристалічна структура ізовалентнозаміщених шаруватих індатів $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ / Ю.О.Тітов, Н.М.Білявіна, М.С.Слободяник, В.В.Чумак // *Доп. НАН України* – 2016. – № 6. – С. 95-102.
32. Titov Y.A. Sr substitution impact on the crystal structure and electrophysical properties of the phases on the base of $BaNd_2In_2O_7$ / Y.A. Titov, N.M. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna, N.Y. Strutynska, R.N. Kuzmin // *Chemical Papers* – 2022. – V. 76, № 11. – P. 6931-6939.
33. Titov Y.A. Synthesis and crystal structure of two-slab $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ indates / Y.A. Titov, N.M. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna, N.Y. Strutynska // *Physics and chemistry of solid state* – 2022. – V. 23, № 2. – P. 375-379.
34. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура ізовалентнозаміщених шаруватих скандатів $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ / Ю.О.Тітов, Н.М.Білявіна, М.С.Слободяник, В.В.Чумак, О.І.Наконечна // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii* – 2019. – № 6. – P. 228-235.
35. Тітов Ю.О. Вплив заміщення атомів Європію на будову шаруватої структури скандатів $SrEu_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявіна, М.С. Слободяник, В.В. Чумак // *Доп. НАН України* – 2025. – № 1. – С. 58-67.
36. Elcombe M.M. Structure determinations for $Ca_3Ti_2O_7$, $Ca_4Ti_3O_{10}$, $Ca_{3.6}Sr_{0.4}Ti_3O_{10}$ and a refinement of $Sr_3Ti_2O_7$ / M.M. Elcombe, E.H. Kisi, K.D. Hawkins,

- T.J. White, P. Goodman, S. Matheson // *Acta Crystallographica* – 1991. – V. 47. – P. 305-314.
37. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура двошарових скандатів $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ / Ю.О. Тітов, В.В. Чумак, М.В.Тимошенко // *Доп. НАН України* – 2022. – № 3. – С. 68-76.
38. Тітов Ю.О. Вплив заміщення атомів гадолінію на будову двошарової структури скандатів $\text{BaGd}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ / Ю.О. Тітов, В.В. Чумак // *Доп. НАН України* – 2024. – № 2. – С. 51-59.
39. Titov Y. Effect of isovalent substitution on the crystal structure and properties of two-slab indates $\text{BaLa}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ / Y. Titov, N. Belyavina, M. Slobodyanik, O. Nakonechna, N. Strutynska, M. Tymoshenko // *Open Chemistry* – 2020. – V. 18, № 1. – P. 1294-1303.
40. Titov Y.A. Isovalent substitution impact on the structure of two-slab $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ indates / Y.A. Titov, N.N. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna, N.Yu. Strutynska // *Physics and chemistry of solid state* – 2022. – V. 23, № 4. – P. 801-808.
41. Тітов Ю.О. Особливості будови двошарової структури $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ / Ю.О.Тітов, Н.М.Білявина, М.С.Слободяник, В.В.Чумак, О.І.Наконечна // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii* – 2020. – № 2. – С. 118-124.
42. Полубінський В.В. Синтез, будова і властивості шаруватих оксидних сполук та фаз типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ та $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$. Дис. канд. хім. наук: 02.00.01. – Київ, 2015, 224 с.
43. Тітов Ю.О. Синтез і кристалічна структура скандатоіндатів $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) / Ю.О.Тітов, Н.М.Білявина, В.Я.Марків, М.С.Слободяник, В.В.Полубинський // *Доп. НАН України* – 2012. – № 2. – С. 158-163.
44. Titov Y.A. Effect of scandium atoms substitution on the two-slab structure of scandate $\text{BaGd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ / Y.A. Titov, N.M. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna, N.Yu. Strutynska, V.V. Chumak // *Physics and chemistry of solid state* – 2023. – V. 24, № 4. – P. 742-747.

45. Samaras D. Determination des structures de deux ferrites mixtes nouveaux de formule $BaLa_2Fe_2O_7$ et $SrTb_2Fe_2O_7$ / D. Samaras, A. Collomb, J.C. Joubert // J. Sol. St. Chem. – 1973. – V. 7. – P. 337-348.
46. Тітов Ю.О. Ізовалентне заміщення атомів скандію у двошарових скандатах Руддлесдена – Поппера $A^{II}Ln_2Sc_2O_7$ ($A^{II} = Ba, Sr$) / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // Укр. хім. жур. – 2014. – Т. 80, № 2. – С. 75-78.
47. Тітов Ю.О. Шаруваті перовськіти $Sr_3LnB^{III}TiO_8$ ($B^{III} = Sc, In$) / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // Доп. НАН України – 2015. – №1. – С. 125-130.
48. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура шаруватих перовскітів $Sr_3LnB^{III}SnO_8$ ($B^{III} = Sc, In$) / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // Доп. НАН України – 2014. – № 4. – С. 133-138.
49. Тітов Ю.О. Синтез гетеровалентно заміщених шаруватих перовскітів $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}B^{III}_xO_4$ ($Ln = La-Tb, B^{IV} = Sn, Ti, B^{III} = Sc, In$) / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, М.В. Тимошенко // Доп. НАН України – 2021. – № 1. – С. 77-83.
50. Кристалохімічний дизайн і функціональні властивості нових складнооксидних сполук та гібридних наноструктур на їх основі: звіт про НДР (проміжн.) / Київський національний університет імені Тараса Шевченка (КНУ); Керівник М.С.Слободяник. – № 0119U100316. К, 2019. – 72 с.
51. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура шаруватих скандатотитанатів $Sr_2LnScTiO_7$ / Ю.О.Тітов, Н.М.Білявина, В.Я.Марків, М.С.Слободяник, В.В.Полубінський // Доп. НАН України – 2015. – № 2. – С. 130-136.
52. Тітов Ю.О. Природа $SrLn_2B^{IV}B^{III}O_7$ ($Ln = La - Sm, B^{IV} = Ti, Sn, B^{III} = Sc, In$) з шаруватою перовскітоподібною структурою / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В.Чумак, М.В.Тимошенко Доп. НАН України – 2020. – № 2. – С. 68-75.

53. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура двошарових індоитанатів $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // Доп. НАН України – 2014. – № 6. – С. 120-125.
54. Ruddlesden S.N. The compounds $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its structure / S.N. Ruddlesden, P. Popper // Acta Crystallographica. – 1958. – V. 11, № 1. – P. 54-55.
55. Тітов Ю.О. Нові сполуки $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ (B^{III} – Sc, In) з двошаровою перовськітоподібною структурою / Ю.О.Тітов, Н.М.Білявин, В.Я.Марків, М.С.Слободяник, В.В.Полубінський Доп. НАН України – 2015. – № 4. – С. 117-122.
56. Слободяник М.С. Ізоморфно-заміщені шаруваті складнооксидні сполуки / М.С. Слободяник, Ю.О. Тітов, В.В. Чумак, К.В. Тереміленко, Н.Ю. Струтинська. – Київ: вид-во Ліра-К, 2024. – 274 с.
57. Тітов Ю.О. Особливості будови міжблокової границі в двошаровій структурі сполук типу $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}_2\text{O}_7$ (A^{II} = Sr, Ba, Ln, B^{III} = Al, Fe, Sc, In) / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак // Доп. НАН України – 2021. – № 3. – С. 78-85.
58. Тітов Ю.О. Закономірності впливу ізовалентних заміщень атомів на будову фаз на основі сполук типу $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}_2\text{O}_7$ / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак // Доп. НАН України – 2024. – № 1. – С. 58-63.

РОЗДІЛ 6.

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СКАНДАТІВ ТА ІНДАТІВ



6.1 Електропровідні та діелектричні властивості сполук типу $A^{II}Ln_nB^{III}_nO_{3n+1}$.

Особливості будови шаруватої перовськітоподібної структури сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ зумовлюють наявність у них комплексу цінних фізико-хімічних властивостей, який включає електропровідні, сегнетоелектричні і йонообмінні властивості, значний магнітоопір, надпровідність, фотокаталіз та інші [1-5]. Беззаперечний інтерес становлять сполуки РП типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ із суттєвою розмірною невідповідністю A - і B -підґраток їх ШПС, оскільки властивості оксидних функціональних матеріалів в значній мірі обумовлені деформацією їх кристалічних ґраток. Зокрема, до їх числа відносяться скандати та індати РП загального складу $A^{II}Ln_nB^{III}_nO_{3n+1}$ [6-10], в A -позиції ШПС яких знаходяться катіони лужноземельних металів та РЗЕ, а у B -позиції ШПС розташовані великі катіони Sc^{3+} або In^{3+} . Проте, відомі дані про їх електрофізичні характеристики, носять уривчастий характер, що не давало досі змоги встановити взаємозв'язки склад – структура – властивість для всього ряду сполук РП типу $A^{II}Ln_nB^{III}_nO_{3n+1}$.

Дослідження властивостей одношарових $SrLnScO_4$ ($Ln = La - Sm$) і двошарового $SrLa_2Sc_2O_7$ показало наявність аномалій на температурних залежностях їх електрофізичних [11] та кристалографічних [6]. характеристик. Існування цих аномалій, згідно даних робіт [6,11], обумовлено структурними факторами: зміною при ~ 570 К характеру залежності ступеня ромбічності ШПС $SrLnScO_4$ від температури на протилежну та зміною типу ґратки ШПС з ромбічної на тетрагональну (пр. гр. $I4/mmm$) при ~ 1170 К (La) і 1270 К (Pr).

Авторами роботи [12] при дослідженні впливу вологи на опір кераміки на основі $SrLaScO_4$ ($n = 1$) та $SrLa_2Sc_2O_7$ ($n = 2$) було встановлено, що ці матеріали по чутливості та швидкодійності не поступається вже існуючим керамічним

датчикам вологості, а вологочутливі характеристики $\text{SrLa}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ суттєво залежать від числа октаєдрів ScO_6 (значення n) в перовськітоподібному блоці.

Проведене в [13] дослідження діелектричних та електропровідних властивостей синтезованих зразків $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ методом імпедансної спектроскопії показало, що на температурних залежностях дійсної компоненти діелектричної проникності ϵ' ($\nu = 1.5 \cdot 10^4$ Гц), тангенсу кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ та питомої електропровідності σ' одношарового SrLaScO_4 в області температур 570 – 670 К спостерігаються як діелектричні аномалії (рис. 6.1а), так і відхилення від плавного ходу кривих питомої електропровідності. Одержані дані корелюють з даними роботи [6] про зміну при ~ 570 К характеру температурної залежності ступеня ромбічної деформації кристалічних ґраток SrLnScO_4 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$) (рис. 6.1б).

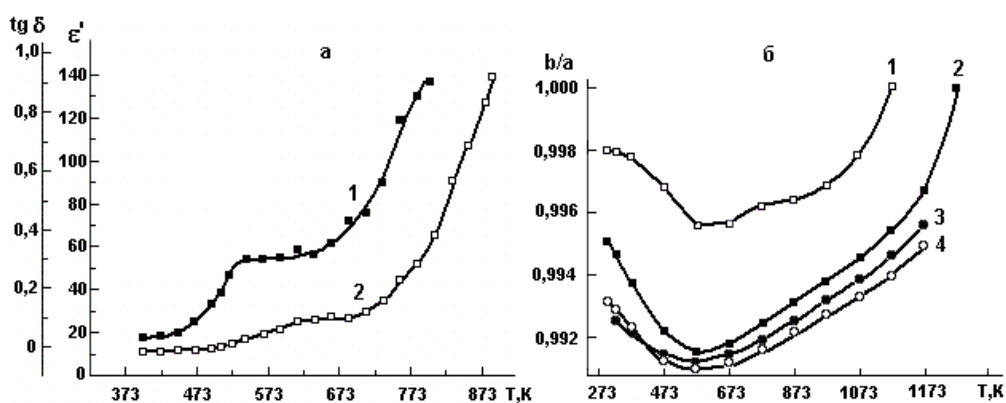


Рис. 6.1. Температурні залежності величин тангенсу кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ (1) і дійсної компоненти діелектричної проникності ϵ' (2) SrLaScO_4 на частоті 10^4 Гц (а) [13] та відношень параметрів ромбічної ґратки b/a в ШПС SrLnScO_4 (1 – SrLaScO_4 , 2 – SrPrScO_4 , 3 – SrNdScO_4 , 4 – SrSmScO_4) [6] (б).

Аналіз визначених в [13] із даних імпедансної спектроскопії температурних залежностей дійсної компоненти діелектричної проникності ϵ' та питомої електропровідності σ' керамічних зразків одношарових SrEuScO_4 та SrLaInO_4 показав наявність відхилень від плавного поступового зростання значень ϵ' та σ' з температурою (рис. 6.2).

Так, на кривій залежності $\epsilon' = f(T)$ ($\nu = 5 \cdot 10^4$ Гц) кераміки SrEuScO_4 спостерігається полка в інтервалі температур 725 – 800 К. Її температурний

діапазон корелює з діапазоном полки (750 – 800 K) на кривій температурної залежності σ' SrEuScO₄ (рис. 6.2a). На температурних залежностях σ' та ϵ' ($\nu = 10^5$ Гц) керамічних зразків SrLaInO₄ також спостерігаються перегини, температурні діапазони яких добре співпадають між собою і розташовані в інтервалі від 500 ~700 K (рис. 6.2б).

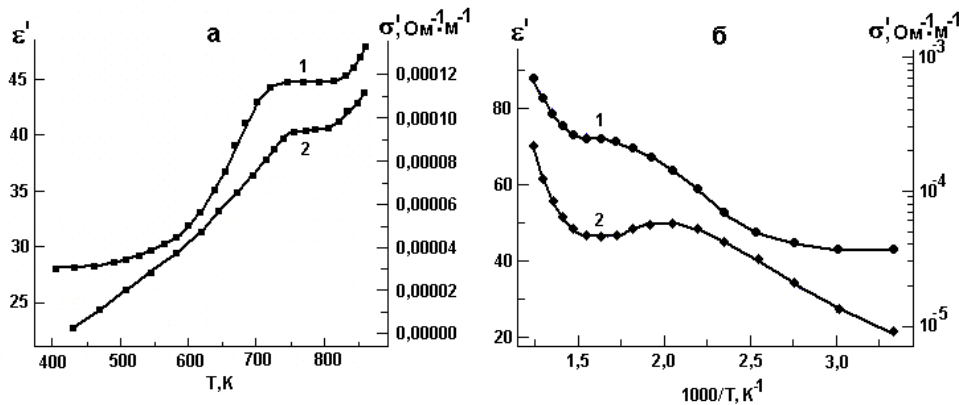


Рис. 6.2. Температурні залежності величин дійсної компоненти діелектричної проникності ϵ^1 (1) та питомої електропровідності σ' (2) SrEuScO₄ (а) та залежності величин σ' (1) і ϵ^1 (2) SrLaInO₄ від оберненої температури (б) [13].

Температурна залежність питомої електропровідності зерен зразка BaLaInO₄ на постійному струмі σ_{dc} наведена на рис. 6.3. При $T < 638$ K вона лінійна (значення енергії активації питомої електропровідності E_a складає 1,1 eV), а в інтервалі температур 638 – 738 K спостерігається особливість – зменшення кута нахилу залежності $\sigma_{dc} = f(1000/T)$. При температурах вищих 738 K кут нахилу залежності збільшується. Значення σ_{dc} визначені для об'єму мікрочастин, тому вплив міжфазних границь можна виключити.

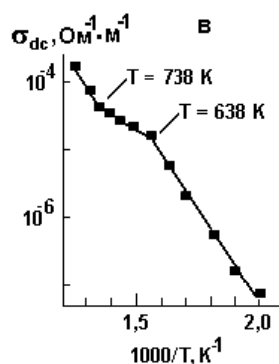


Рис. 6.3. Залежність величини питомої електропровідності зразка BaLaInO₄ на постійному струмі σ_{dc} від оберненої температури [13].

Співставлення кристалічних структур сполук складу $A^{\text{II}}\text{Ln}B^{\text{III}}\text{O}_4$ ($A^{\text{II}} = \text{Sr, Ba}$, $\text{Ln} = \text{La} - \text{Eu}$, $B^{\text{III}} = \text{Sc, In}$) [6-8] показує подібність будови

одношарових ШПС скандатів SrLnScO_4 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$) та індатів BaLaInO_4 і SrLaInO_4 . Орторомбічна природа їх ШПС обумовлена взаємним нахилом зв'язаних вершинами октаедрів $B^{\text{III}}\text{O}_6$ в перовськітоподібному шарі. Зокрема, величини кута зв'язків $\text{Sc} - \text{O} - \text{Sc}$, які сполучають октаедри ScO_6 в одношаровій ШПС SrLnScO_4 , знаходяться в межах $170 - 163^\circ$ [6], а відповідні значення кутів $\text{In} - \text{O} - \text{In}$ складають в ШПС SrLnInO_4 та BaLaInO_4 156° та 154° відповідно [8]. Чисельні значення ступіней орторомбічності елементарних комірок (величин співвідношення b/a (SrLnScO_4) та c/b (BaLaInO_4 , SrLaInO_4)) цих сполук також дуже близькі: $0,9980 - 0,9928$ для SrLnScO_4 [6], $0,9990$ для BaLaInO_4 та $0,9941$ для SrLaInO_4 [8].

Це дало підстави авторам [13] для припущення про подібність причин термічної поведінки ШПС BaLaInO_4 , SrLaInO_4 та SrLnScO_4 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$), а природа аномалій на графіках залежностей $(\epsilon', \sigma', \text{tg}\delta) = f(T)$ BaLaInO_4 і SrLaInO_4 обумовлена, очевидно, (аналогічно SrLnScO_4 [6]) зміною характеру температурної залежності ступеня ромбічності ШПС BaLaInO_4 і SrLaInO_4 при $638 - 738$ К та $500 - 700$ К відповідно.

Орторомбічна деформація ШПС SrEuScO_4 відрізняється від такої в ШПС SrLnScO_4 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$), оскільки в просторовій групі $Fm\bar{3}m$ величина кута зв'язку $\text{Sc} - \text{O} - \text{Sc}$ становить 180° [7]. Очевидно саме цим обумовлена відмінність значень температурного інтервалу аномалій на графіках залежностей $(\epsilon', \sigma') = f(T)$ для SrEuScO_4 ($725 - 800$ К) від таких для решти SrLnScO_4 (~ 570 К).

Виміряні на частоті $\nu = 5 \cdot 10^4$ Гц величини дійсної компоненти діелектричної проникності ϵ' , питомої електропровідності σ' та тангенсу кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ керамічних зразків двошарових $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ і $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ незначно поступово збільшуються до температур $\sim 600 - 700$ К, а їх різке зростання спостерігається лише при температурах вище 700 К, однак в дослідженому інтервалі температур (до 870 К) на залежностях $(\epsilon', \sigma', \text{tg}\delta) = f(T)$

відсутні характерні максимуми та перегини, які можна було б ототожнити з фазовим переходом [13].

6.2 Вплив ізоморфного заміщення атомів на резистивні властивості $A^{II}Ln_nIn_nO_{3n+1}$.

Гетеровалентне заміщення в системі $La_{1-x}Sr_{1+x}InO_{4-d}$

Сполуки з оксигендефіцитною шаруватою перовськітоподібною структурою є перспективними йонними провідниками [1,3]. Зокрема, проведене в роботі [20] дослідження електропровідності фаз $La_{1-x}Sr_{1+x}InO_{4-d}$ ($x = 0, 0,1$ та $0,2$) з одношаровою ШПС показало, що вона пропорційна температурі, досягаючи на повітрі напівпровідникових значень (рис. 6.5). Збільшення електропровідності, яке має місце при збільшенні вмісту стронцію в фазах РП $La_{1-x}Sr_{1+x}InO_{4-d}$, обумовлене збільшенням числа оксигенових вакансій, необхідних для зарядової компенсації при збільшенні співвідношення Sr^{2+}/La^{3+} . Поява йонної провідності в фазах $La_{1-x}Sr_{1+x}InO_{4-d}$ зафіксована при парціальному тиску кисню $P_{O_2} < 10^{-12}$ атм при нульовому ступені заміщення атомів лантану в кристалічній ґратці та при $P_{O_2} < 10^{-5}$ атм. при ступені заміщення атомів La 0,1 та 0,2 відповідно (рис. 6.6).

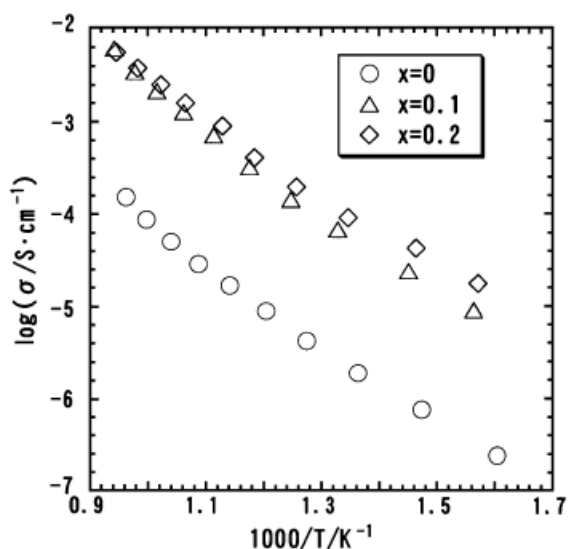


Рис. 6.5. Залежність електропровідності $La_{1-x}Sr_{1+x}InO_{4-d}$ ($x = 0, 0,1$ та $0,2$) від температури при парціальному тиску кисню 0,21 атм [20].

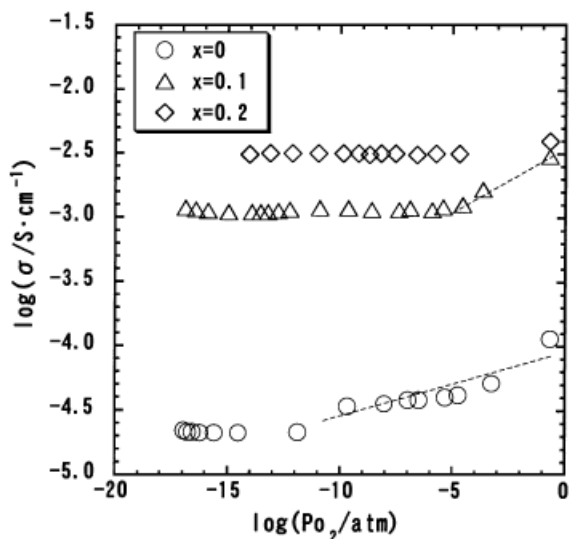


Рис. 6.6. Залежність електропровідності $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{InO}_{4-d}$ ($x = 0, 0,1$ та $0,2$) від парціального тиску кисню при 1023 К [20].

Йонна провідність одношарового $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{InO}_{4-d}$, яка стає домінуючою при парціальному тиску кисню меншому 10^{-5} атмосфери, дала підстави авторам [20] вважати його перспективним кандидатом на роль твердого електроліту в твердооксидних паливних елементах.

Ізовалентне заміщення атомів типу *A* в ШПС $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$

До числа факторів, які обумовлюють ряд властивостей оксидних функціональних матеріалів, належить деформованість їх кристалічної структури. Серед сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ найбільша розмірна невідповідність *A*- і *B*-підґраток їх ШПС має місце у двошарових індатів $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$) і зростає в ряду $\text{La} - \text{Nd}$ [10].

Одним із шляхів регулювання деформованості ШПС та, відповідно, властивостей сполук та фаз типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ є ізоморфні заміщення атомів в їх структурі. Враховуючи максимальну степінь деформованості ШПС в індаті $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$, об'єктами дослідження впливу ізовалентного заміщення атомів в ШПС на властивості новоутворених фаз в роботах [21,22] були обрані тверді розчини складу $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ та $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$. Виходячи із даних [23,24], про розміри областей існування фаз із ШПС (для $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ $0 \leq x \leq 0,2$, для $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ $0 \leq x \leq 1,8$) за об'єкти дослідження вибрані зразки $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ з $x = 0, 0,1$ і $0,2$ та зразки $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ з $x = 0, 0,5, 1,0, 1,5$,

1,8. Дослідження електрофізичних властивостей керамічних зразків здійснювалося за допомогою метода імпедансної спектроскопії [25].

Система $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$

На рис. 6.7 показані імпедансні залежності (криві Найквіста) у синтезованих кераміках $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ при 300 К та 798 К. На вставках а', б' та г' приведені високочастотні гілки цих залежностей в більшому масштабі.

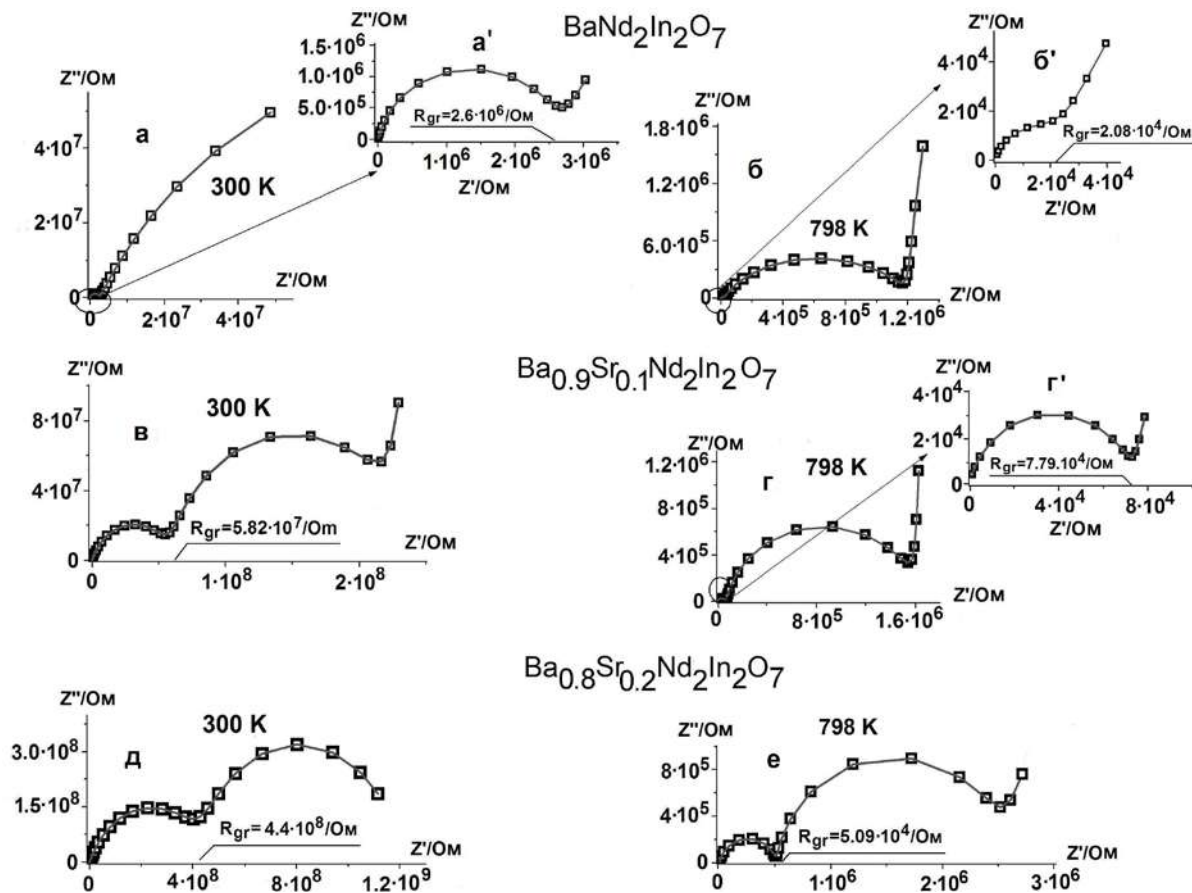


Рис. 6.7. Імпедансні залежності (криві Найквіста) в кераміках $BaNd_2In_2O_7$ – а, а', б, б'; $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Nd_2In_2O_7$ – в, г, г'; $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Nd_2In_2O_7$ – д, е при температурах 300 К та 798 К. Експериментальні дані показані символами, а результати апроксимації суцільними лініями [21].

На осях дійсних величин імпедансу позначені, одержані шляхом апроксимації, значення параметру R_{gr} , які у ланцюгу $(Q_{gr}R_{gr})$ характеризують

чистий активний опір зерен кераміки, а значить самої синтезованої речовини і можуть бути використані для розрахунку питомої електропровідності:

$$\sigma_{dcgr} = L/R_{gr}S \quad (1)$$

де L – товщина зразка, S – площа електроду. Ця величина характеризує основну електричну характеристику речовини без урахування сторонніх вкладів притаманних керамічному зразку та застосованих електродів.

Одержані для кераміки $BaNd_2In_2O_7$ частотні спектри уявних компонент імпедансу $Z''(\nu)$, діелектричного модулю $M''(\nu)$ та дійсних компонент електропровідності $\sigma'(\nu)$ і діелектричної проникності $\epsilon'(\nu)$ при температурах 300 К та 798 К наведені на рис. 6.8.

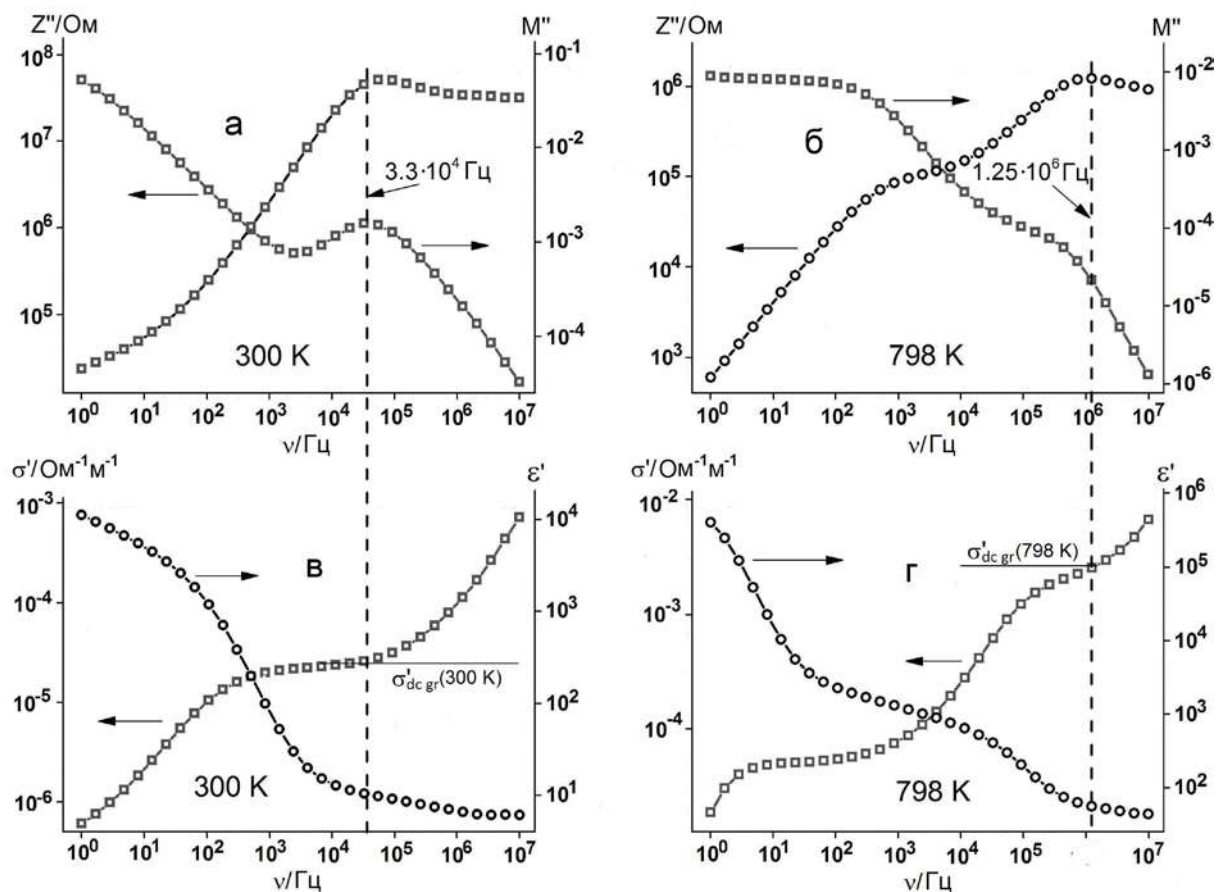


Рис. 6.8. Частотні спектри уявних компонент імпедансу $Z''(\nu)$ і діелектричного модулю $M''(\nu)$ – (графіки а і б) та дійсних компонент електропровідності $\sigma'(\nu)$ і діелектричної проникності $\epsilon'(\nu)$ – (графіки в і г) при температурах 300 К та 798 К в кераміці $BaNd_2In_2O_7$ [21].

У високочастотній частині спектрів на графіках “а” і “б” простежуються смуги уявних компонент імпедансу та модулю, максимуми яких добре збігаються по своїм значенням $\sim 3.3 \cdot 10^4$ Гц при 300 К та $\sim 1.25 \cdot 10^6$ Гц при 798 К і співпадають із частотами які відповідають максимумам на імпедансних залежностях при цих же температурах. Це вказує на відображення об’ємних процесів руху носіїв електричного заряду в межах мікрокристалічних зерен у цій частині спектру та підтверджує правомірність застосування величини R_{gr} для визначення питомої електропровідності досліджуваної речовини. На кривих електропровідності $\sigma'(v)$ (графіки “в” і “г”) позначені точки відповідні до питомої електропровідності у мікрокристалах зерен кераміки $\sigma'_{dcgr}(v)$. По частоті вони співпадають із положеннями максимумів імпедансу та модулю. Швидкий спад діелектричної проникності $\epsilon'(v)$ у низькочастотній частині спектру обумовлений накопиченням носіїв електричного заряду на границі розподілу електрод-зразок і частково на міжкристалічних бар’єрах. Із зростанням частоти внесок носіїв струму у величину діелектричної проникності зменшується і остання поступово зменшується до свого значення ϵ'_{∞} .

На рис. 6.9 наведено графіки температурних залежностей питомих електропровідностей у мікрокристалічних зернах синтезованих матеріалів, вирахованих за формулою (1), та представлених у координатах Арреніуса.

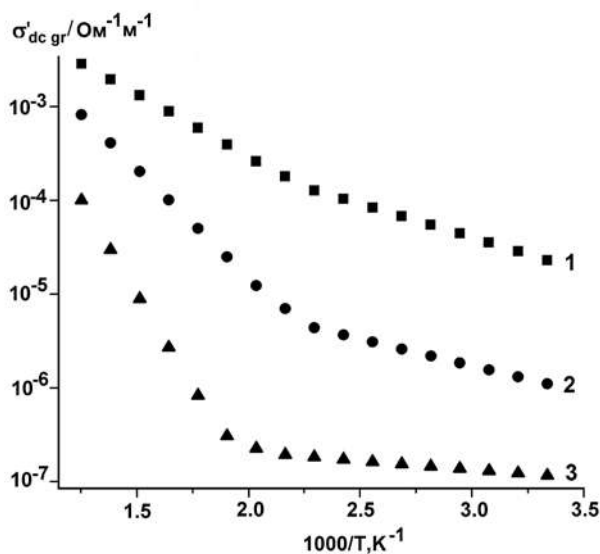


Рис. 6.9. Графіки температурних залежностей питомих електропровідностей синтезованих матеріалів у координатах Арреніуса: $BaNd_2In_2O_7$ – 1, $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Nd_2In_2O_7$ – 2, $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Nd_2In_2O_7$ – 3 [21].

Для всіх матеріалів із зростанням температури зафіксовано перехід від більш менш пологого нахилу залежностей до суттєво крутішого [21]. Цей перехід найбільш яскраво виражений у максимально заміщеного $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Nd_2In_2O_7$. Причому температура переходу збільшується із зростанням ступеня заміщення атомів барію атомами стронцію. Обидві ділянки графіків добре апроксимуються лінійними залежностями, а значить і відповідними енергіями активації електропровідностей E_a . Величини енергій активації, визначені за даними рис. 6.9, приведені у таблиці 6.1. Низькі значення E_a у низькотемпературних ділянках графіків свідчать про домішковий, очевидно електронно-дірковий, механізм електропровідності. При зростанні температури відбувається перехід до власної електропровідності.

Таблиця 6.1.

Енергії активації електропровідності у зернах кераміки при постійному струмі [21].

$BaNd_2In_2O_7$		$Ba_{0.9}Sr_{0.1}Nd_2In_2O_7$		$Ba_{0.8}Sr_{0.2}Nd_2In_2O_7$	
$T > 395 \text{ K}$	$T < 395 \text{ K}$	$T > 395 \text{ K}$	$T < 395 \text{ K}$	$T > 500 \text{ K}$	$T < 500 \text{ K}$
0.27 eV	0.145 eV	0.47 eV	0.116 eV	0.78 eV	0.042 eV

Система $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$

На рис. 6.10 показані імпедансні залежності (криві Найквіста) деяких із синтезованих матеріалів при крайніх значеннях застосованого температурного діапазону вимірювань [22]. Видно, що експериментальні точки, позначені квадратами, добре узгоджуються із результатами апроксимації за прийнятою еквівалентною схемою, яка придатна для адекватного відображення електричних процесів що протікають у досліджуваних зразках.

Форма кривих імпедансних залежностей, а саме наявність кількох яскраво виражених компонент у формі, у той чи іншій мірі деформованих півкіл із центрами нижче осі абсцис, які перетинаються свідчить про електричну гетерогенність синтезованих керамік та не Дебаївський тип релаксаційних процесів у них.

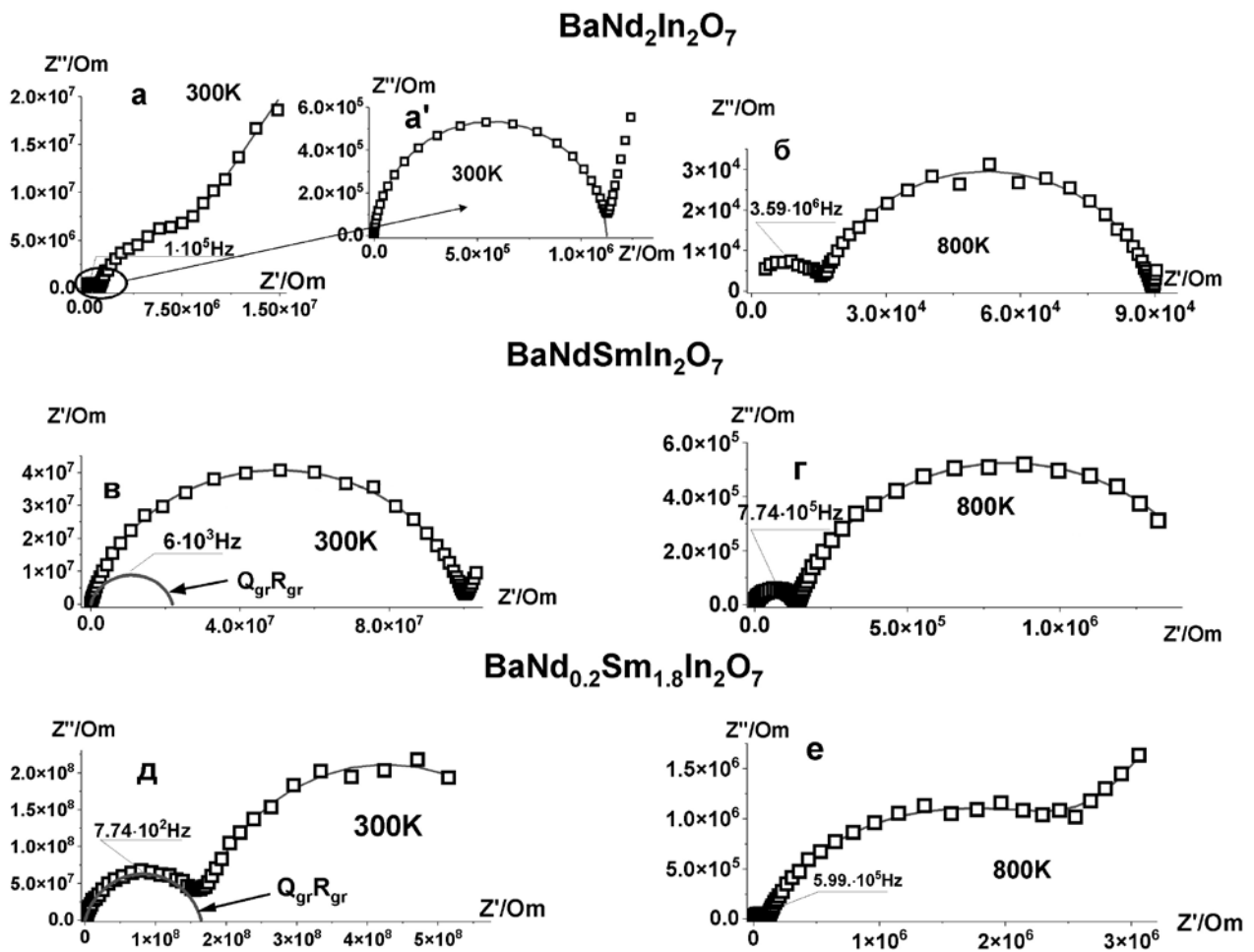


Рис. 6.10. Імпедансні залежності (криві Найквіста) для керамік $BaNd_2In_2O_7$ – а,б; $BaNdSmIn_2O_7$ – в, г; $BaNd_{0.2}Sm_{1.8}In_2O_7$ – д, е при температурах 300 К та 800 К (а' – високочастотна компонента графіку а). Експериментальні дані показані квадратами, а результати апроксимації суцільними лініями [22].

Це підтвердило необхідність застосування еквівалентної схеми для виділення та аналізу найбільш цікавої ділянки спектру імпедансних залежностей, яка пов'язана з мікрочастотною складовою кераміки. Звісно, що ця ділянка знаходиться у високочастотній частині спектру [26-28]. Для деяких зразків, як наприклад графіки “б”, “г”, “д” на рис. 6.10, вони добре виділяються у вигляді відрізків деформованих дуг напівкіл, які простежуються у лівій нижній частині графіків. У випадку матеріалу $BaNdSmIn_2O_7$ при кімнатній температурі (графік “в”) ця ділянка явно не простежується по

причині її змішування з більш широким напівколом, пов'язаним із процесами на границях між мікрокристалічними зернами і які описуються ланцюгом $Q_{grb}R_{grb}$ на еквівалентній схемі. Для графіку “а” додано вставку “а” на якій у збільшеному масштабі показано високочастотну ділянку імпедансного спектру (на графіку “а” обведено еліпсом). Там же на графіку “а” приведено напівколо побудоване на основі розрахунку індивідуального ланцюга ($Q_{gr}R_{gr}$) позначене суцільною лінією [22].

На рис. 6.11 наведено частотні спектри уявних компонент імпедансу $Z''(\nu)$ та діелектричного модулю $M''(\nu)$ при температурах 300 К та 800 К одержані на кераміках $BaNd_2In_2O_7$ – графіки “а” та “б”; $BaNdSmIn_2O_7$ – графіки “в” та “г”; $BaNd_{0.2}Sm_{1.8}In_2O_7$ – графіки “д” та “е”.

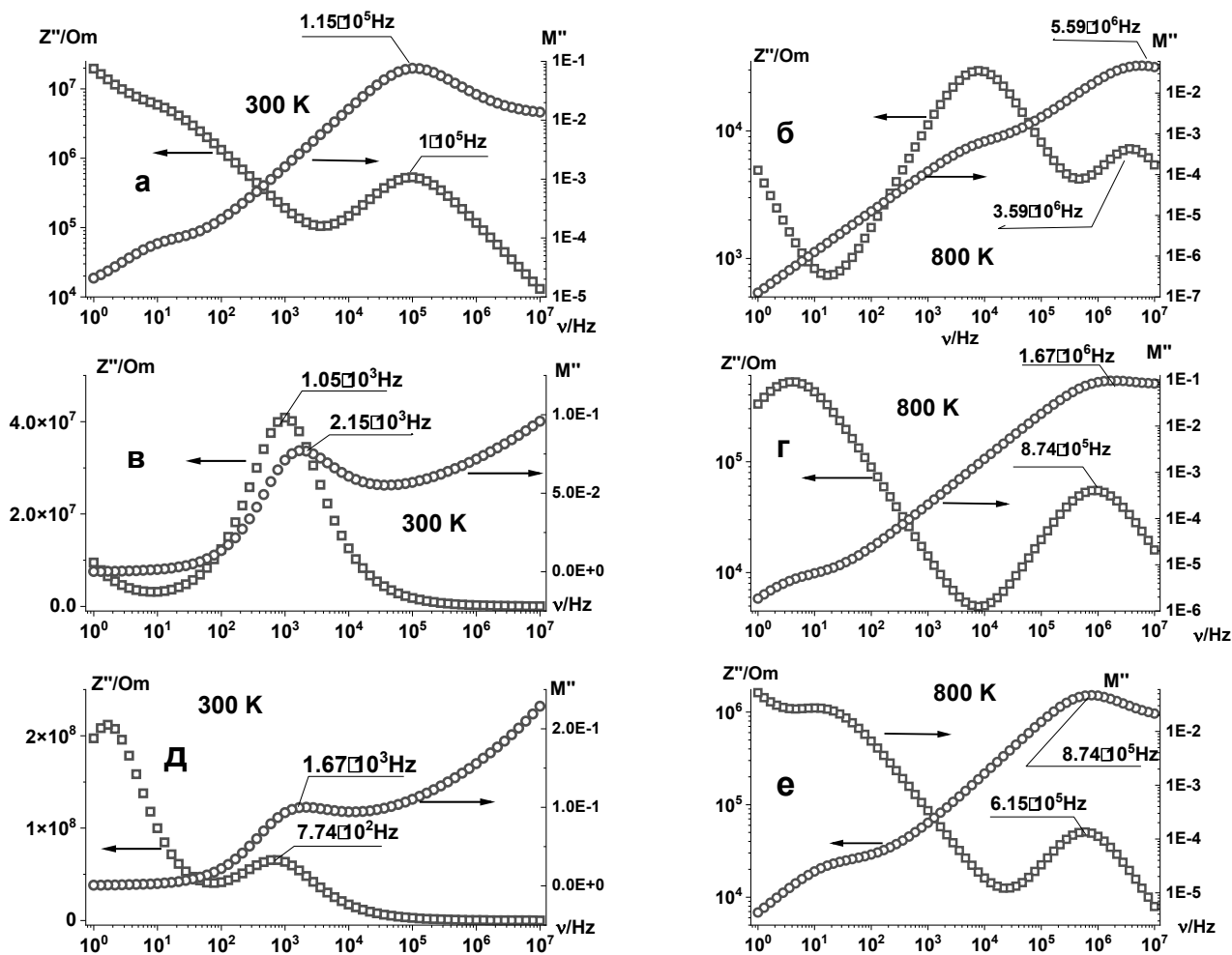


Рис. 6.11. Частотні спектри уявних компонент імпедансу $Z''(\nu)$ та діелектричного модулю $M''(\nu)$ для керамік $BaNd_2In_2O_7$ – а,б; $BaNdSmIn_2O_7$ – в, г; $BaNd_{0.2}Sm_{1.8}In_2O_7$ – д, е при температурах 300 К та 800 К [22].

Спектри, уявних компонент, як імпедансу так і діелектричного модулю добре корелюють одне з одним, щодо положень максимумів та перегинів. Загалом у їх структурах явно проявляються компоненти $Q_{gr}R_{gr}$ та $Q_{grb} R_{grb}$ ланцюгів еквівалентної схеми обумовлені мікрористалічною та міжкристалічною складовими кераміки. В усіх випадках за виключенням зразка $BaNdSmIn_2O_7$ при 300 K, положення високочастотних максимумів уявних компонент імпедансу узгоджуються із частотами відповідними максимумам на ділянках імпедансних кривих (рис. 6.10), які пов'язані з мікрористалічною структурою кераміки. Значення частот максимумів уявних компонент діелектричного модулю в незначній мірі перевищують значення частот максимумів уявних компонент імпедансу. Близькість частот цих максимумів обумовлює внутрішній по відношенню до мікрористалічної компоненти механізм транспорту носіїв електричного заряду та правомірність застосування величини R_{gr} для визначення питомої електропровідності досліджуваної речовини.

Графіки залежностей величин питомої електропровідності мікрористалічних зерен кераміки $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ від температури, вирахованих в [22] за формулою (1), наведені на рис 6.12 у координатах Арреніуса.

Для всіх досліджуваних складів твердих розчинів $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ при зростанні температури зафіксовано перехід нахилу залежностей $\sigma_{dcgr} = f(1000/T)$ від пологого до значно крутішого. Цей перехід найбільш чітко виражений у фази $BaNd_{0.2}Sm_{1.8}In_2O_7$ з максимальним ступенем заміщення атомів неодиму. Температура переходу є сталою для керамік $BaNd_2In_2O_7$, $BaNd_{1.5}Sm_{0.5}In_2O_7$, $BaNdSmIn_2O_7$ і тільки при подальшому зменшенні вмісту неодиму спостерігається незначне зменшення температури переходу. Як полого, так і крута ділянки графіків добре апроксимуються лінійними залежностями і характеризуються відповідними енергіями активації електропровідностей E_a . Значення енергій активації, визначені в [22] за даними рис. 6.12, наведені у таблиці 6.2. Невеликі (0,06 – 0,13 eV) значення E_a для пологих

низькотемпературних ділянок залежностей $\sigma_{dcgr} = f(1000/T)$ вказують на домішковий механізм електропровідності. При зростанні температури відбувається перехід від домішкової до власної електропровідності. Енергія активації електропровідності у високотемпературній області зростає зі збільшенням вмісту Sm (табл. 6.2).

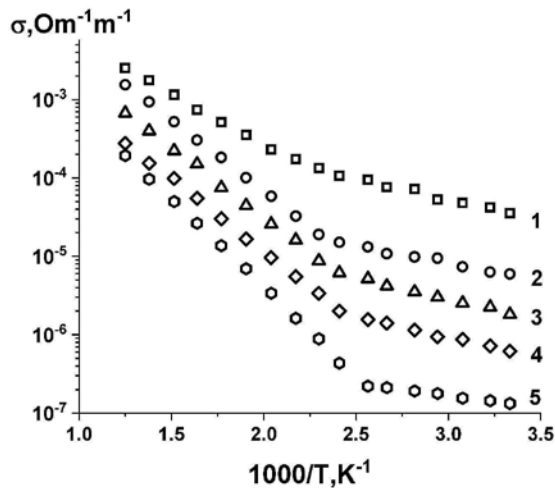


Рис. 6.12. Температурні залежності питомих електропровідностей зерен

кераміки: $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7 - 1$,
 $\text{BaNd}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}\text{In}_2\text{O}_7 - 2$,
 $\text{BaNdSmIn}_2\text{O}_7 - 3$,
 $\text{BaNd}_{0.5}\text{Sm}_{1.5}\text{In}_2\text{O}_7 - 4$,
 $\text{BaNd}_{0.2}\text{Sm}_{1.8}\text{In}_2\text{O}_7 - 5$ [22].

Таблиця 6.2.

Енергії активації електропровідності у зернах кераміки $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ при постійному струмі [22].

$\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$		$\text{BaNd}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}\text{In}_2\text{O}_7$		$\text{BaNdSmIn}_2\text{O}_7$		$\text{BaNd}_{0.5}\text{Sm}_{1.5}\text{In}_2\text{O}_7$		$\text{BaNd}_{0.2}\text{Sm}_{1.8}\text{In}_2\text{O}_7$	
$T > 415\text{K}$	$T < 415\text{K}$	$T > 415\text{K}$	$T < 414\text{K}$	$T > 415\text{K}$	$T < 415\text{K}$	$T > 390\text{K}$	$T < 390\text{K}$	$T > 390\text{K}$	$T < 390\text{K}$
0.235eV	0.103eV	0.344eV	0.087eV	0.35eV	0.11eV	0.37eV	0.13eV	0.44eV	0.06eV

Проведений авторами [21,22,29] аналіз одержаних результатів показав наявність певних зв'язків між особливостями будови ШПС фаз $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ і $\text{BaNd}_x\text{Sm}_{1-x}\text{In}_2\text{O}_7$ [23,24] та їх електропровідними властивостями. Зокрема, зменшення відстані між перовськітоподібними блоками, яке має місце при збільшенні ступеня заміщення атомів Ba та Nd (наближенні будови двовимірної ШПС до будови тривимірного перовськіту) (рис. 6.13), супроводжується поступовим зменшенням питомої електропровідності зерен кераміки та підвищенням значень енергії активації власної електропровідності $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ і $\text{BaNd}_x\text{Sm}_{1-x}\text{In}_2\text{O}_7$ (рис. 6.14), що свідчить про особливу роль міжблокового простору в механізмі їх електропровідності.

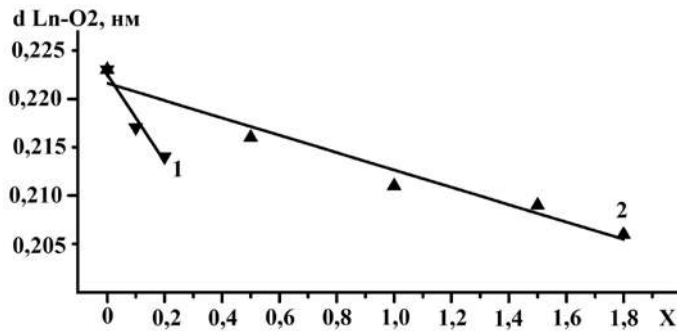


Рис. 6.13. Залежність довжини міжблокового зв'язку Ln – O2 від ступеня заміщення (значення x) для фаз $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ (1) та $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ (2) [21,22,29].

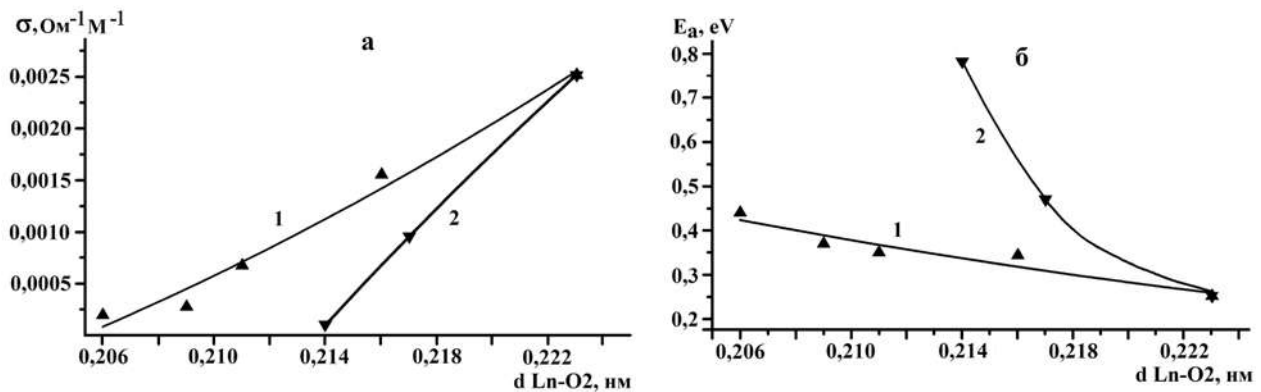


Рис. 6.14. Залежності питомої електропровідності зерен кераміки (при 800 К) (а) та енергії активації власної електропровідності зерен кераміки (б) від довжини міжблокової відстані в ШПС $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ (1) та $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ (2) [21,22,29].

Величина питомої електропровідності кераміки тривимірного ромбічного перовськіту $SmInO_4$ (близько $3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ значно менша такої у мікрокристалічних зерен $BaNd_{0,2}Sm_{1,8}In_2O_7$ із ШПС з максимальним ступенем заміщення атомів Nd (рис. 6.12). Виявлені кореляції свідчать про суттєвий вплив розмірів міжблокового простору на параметри електропровідності ізовалентнозаміщених фаз $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ і $BaNd_xSm_{1-x}In_2O_7$ з ШПС та дали підставу авторам [21,22,29] для припущення, що рух носіїв заряду відбувається головним чином саме через міжблоковий простір ШПС.

Характер електропровідних властивостей $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ і $BaNd_xSm_{1-x}In_2O_7$ показав можливість їх використання для виготовлення стійких

до агресивних умов експлуатації термісторів з нелінійними характеристиками та широким інтервалом робочої температури.

6.3 Резистивні властивості сполук типу $Sr_2LaB^{III}B^{IV}O_7$.

Серед сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ підвищений інтерес викликають сполуки та фази, які містять різнотипні катіони типу B в оксигенооктаедричному каркасі ШПС, що може суттєво впливати на їх властивості. Зокрема до таких сполук відносяться синтезовані в [14-17] сполуки складу $Sr_2LaB^{III}B^{IV}O_7$ ($B^{III} = Sc, In, B^{IV} = Ti, Sn$) з двошаровою ШПС. Дослідження їх електрофізичних властивостей проведено в роботах [18,19] методом імпедансної спектроскопії.

У табл. 6.3 наведені значення питомої електропровідності зерен кераміки у порівнянні з величинами електропровідності всього зразка, а температурні залежності питомої електропровідності зерен кераміки у синтезованих матеріалах показані на рис. 6.4а у представленні Арреніуса. З даних таблиці 6.3 видно, що власна електропровідність мікрокристалітів на 3 - 4 порядки вище, ніж у всього зразка. Найбільш високі значення вона приймає в індійвмісних матеріалах. Величини енергії активації питомої електропровідності зерен кераміки у всіх матеріалів близькі і лежать в межах від 0,301 еВ до 0,285 еВ.

Таблиця 6.3.

Значення електропровідності зерен кераміки (σ_{dcgr}) і всього зразка (σ_{dc}) на постійному струмі виражені в $Om^{-1}m^{-1}$ [18,19].

Т,К	$Sr_2LaInSnO_7$		$Sr_2LaInTiO_7$		$Sr_2LaScSnO_7$		$Sr_2LaScTiO_7$	
	σ_{dcgr}	σ_{dc}	σ_{dcgr}	σ_{dc}	σ_{dcgr}	σ_{dc}	σ_{dcgr}	σ_{dc}
300	$1,85 \cdot 10^{-4}$	$4,86 \cdot 10^{-8}$	$1,57 \cdot 10^{-5}$	$3,71 \cdot 10^{-7}$	$2,17 \cdot 10^{-6}$	$1,90 \cdot 10^{-10}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$4,26 \cdot 10^{-8}$
400	0,00187	$6,66 \cdot 10^{-7}$	$3,33 \cdot 10^{-4}$	$1,76 \cdot 10^{-6}$	$3,57 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^{-8}$	$7,71 \cdot 10^{-5}$	$3,16 \cdot 10^{-7}$
500	0,02718	$5,50 \cdot 10^{-6}$	0,0013	$3,91 \cdot 10^{-6}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-7}$	$4,28 \cdot 10^{-4}$	$8,81 \cdot 10^{-7}$
600	0,05393	$1,61 \cdot 10^{-5}$	0,0049	$8,58 \cdot 10^{-6}$	$6,75 \cdot 10^{-4}$	$3,52 \cdot 10^{-7}$	0,00121	$2,19 \cdot 10^{-6}$
700	0,11713	$3,50 \cdot 10^{-5}$	0,0069	$1,15 \cdot 10^{-5}$	0,0013	$7,31 \cdot 10^{-7}$	0,00298	$3,52 \cdot 10^{-6}$
800	0,18543	$6,06 \cdot 10^{-5}$	0,0149	$1,62 \cdot 10^{-5}$	0,00243	$1,04 \cdot 10^{-6}$	0,00495	$4,84 \cdot 10^{-6}$

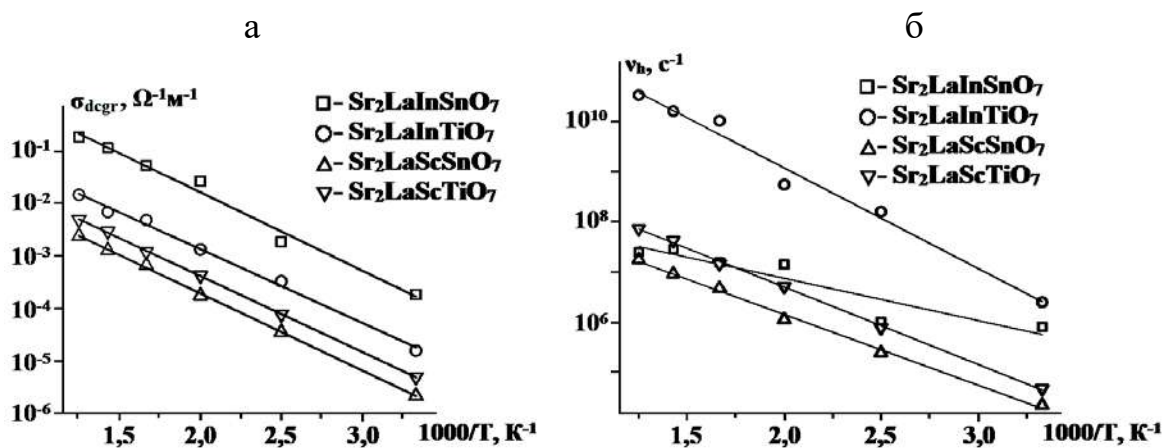


Рис. 6.4. Температурні залежності питомої електропровідності зерен керамік σ_{dogr} (а) та температурні залежності частоти стрибків йонів ν_h отримані аналізом спектрів електропровідності $\sigma'(v)$ відповідно до формалізму універсального степеневого закону (б) [18,19].

На рис. 6.4б представлені температурні залежності частоти прямих і зворотних стрибків у представленні Арреніуса, а в таблиці 6.4 наведені значення енергій активації питомої електропровідності зерен кераміки σ_{dogr} та частоти прямих та зворотних стрибків йонів між їх суміжними доступними станами - ν_{ah} .

Характерним є відносна незалежність енергії активації питомої електропровідності на постійному струмі σ_{dogr} від складу речовини. Слід також відмітити, що енергія активації частоти прямих і зворотних стрибків йонів у Ті-вмісних матеріалах помітно більша ніж у Sn-вмісних речовинах.

Таблиця 6.4.

Енергії активації електропровідності зерен кераміки при постійному струмі E_{dogr} і частоти прямих і зворотних стрибків E_{ah} у досліджуваних матеріалах [18,19].

Склад	Енергія активації E_{dogr} , eV	Енергія активації E_{ah} , eV
$Sr_2LaInSnO_7$	0,301	0,172
$Sr_2LaInTiO_7$	0,278	0,397
$Sr_2LaScSnO_7$	0,291	0,279
$Sr_2LaScTiO_7$	0,285	0,306

Автори [18,19] припустили, що певний внесок в йонну компоненту електропровідності вносять катіони лантану та стронцію які локалізовані на межі перовськітоподібних блоків. Більш високі значення електропровідності при постійному струмі (рис. 6.4а) в індійвмісних сполуках можуть бути обумовлені більшою деформованістю октаедрів $\text{In}(\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_6$ в порівнянні з октаедрами $\text{Sc}(\text{SnTi})\text{O}_6$. Характерним є також те, що значення енергій активації (табл. 6.4) процесів електропровідності при постійному струмі близькі і знаходяться в межах 7%. При цьому не спостерігається будь-якої систематичної залежності від хімічного складу сполук. У той же час величини енергій активації частоти прямих і зворотних стрибків у індійвмісних зразках суттєво відрізняються як від скандійвмісних матеріалів, так і один від одного. У разі скандійвмісних матеріалів величини енергій активації стрибків відрізняються мало і близькі до таких для процесів електропровідності при постійному струмі. Даний факт підтверджує припущення авторів [18,19] про суттєвий вплив деформації октаедрів BO_6 у індійвмісних сполуках на процеси руху носіїв заряду.

6.4 Вплив ізовалентного заміщення атомів La на магнітні властивості фаз $\text{BaLa}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$.

Досі невирішеним залишається питання формування магнітного моменту йонів Sm^{3+} . З одного боку вважається, що магнетизм Sm-вмісних сполук зумовлений утворенням антиферомагнітної взаємодії при низьких температурах, але з іншого – експериментальних підтверджень на користь цього не представлено. Отже продовження дослідження Sm-вмісних систем є вельми перспективним як з точки зору розширення теоретичних уявлень про природу магнетизму твердих тіл, так і з точки зору широкого практичного використання.

Дослідження магнітних властивостей двошарових Sm-вмісних індатів проведено в роботі [30] на прикладі ізовалентно заміщених зразків системи $\text{BaLa}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ із областю фаз із ШПС при $0 \leq x \leq 1,8$.

Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ синтезованих індатів досліджені методом Фарадея (за допомогою магнітометра АВГ-5) в інтервалі температур 300 – 900 К в атмосфері очищеного аргону. Для покращення якості експериментальної кривої для кожного зразка було проведено ряд магнітометричних вимірювань і отримані дані усереднено. Похибка визначення χ не перевищувала 5%.

Для дослідження впливу заміщення діамагнітних йонів La^{3+} парамагнітними йонами Sm^{3+} на магнітні властивості фаз $\text{BaLa}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС в [30] були визначені та проаналізовані температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ для зразків з $x = 1$ та $x = 1,8$ (рис. 6.15). Криві $\chi(T)$ демонструють помірно слабку температурну залежність в інтервалі температур 300 – 630 К, що свідчить про наявність Ван-Флеківського парамагнетизму, який зазвичай спостерігається для оксидних сполук тривалентного самарію [31-36]. Представлені на рис. 6.15 криві $\chi(T)$ наглядно демонструють зміну магнітних характеристик досліджуваних фаз, зокрема зміну нахилу залежності $\chi(T)$ при 630, 770 та 810 К (рис. 6.15а).

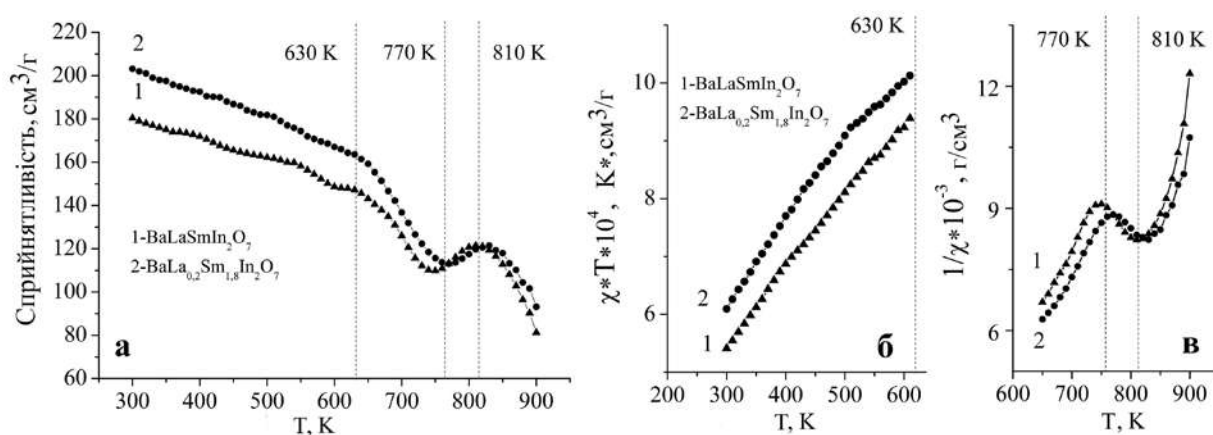


Рис. 6.15. Температурні залежності магнітної сприйнятливості фаз $\text{BaLaSmIn}_2\text{O}_7$ (1) та $\text{BaLa}_{0,2}\text{Sm}_{1,8}\text{In}_2\text{O}_7$ (2) [30].

Обробка одержаних кривих $\chi(T)$ в координатах $(\chi \cdot T; T)$ (рис. 6.15б) і $(\chi^{-1}; T)$ (рис. 6.15в) виявила лінійну залежність $(\chi \cdot T)(T)$ кривих в діапазоні температур 300 – 630 К, в той час як крива $\chi^{-1}(T)$ демонструє окремі лінійні ділянки при більш високих температурах. Такі особливості дозволяють апроксимувати криву температурної залежності магнітної сприйнятливості відповідно закону Кюрі для температур до 630 К:

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T}$$

і відповідно закону Кюри-Вейса для температур вище 630 К:

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta},$$

де C - константа Кюрі, θ - температура Кюрі, χ_0 - не залежний від температури Ван – Флеківський терм магнітної сприйнятливості.

Ефективні магнітні моменти на атом самарію $\mu_{\text{ефф}}$. розраховані в [30] з урахуванням експериментально одержаних значень C , які стали в певному інтервалі температур і з врахуванням $\mu_{\text{ефф}} = k\sqrt{C}$. Одержані значення наведені в таблиці 6.5 і набагато менші (0,35 – 0,56 μ_B), ніж значення для вільного йону Sm^{3+} (0,83 μ_B). Таке зменшення $\mu_{\text{ефф}}$ в індатах $\text{BaLa}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ймовірно обумовлено частковим гасінням орбітального моменту самарію кристалічним полем структури шаруватого перовськіту.

Таблиця 6.5.

Ефективний магнітний момент та параметр θ йона Sm^{3+} в фазах

$\text{BaLa}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ [30].

Інтервал температур (К)	$x = 1$		$x = 1.8$	
	$\mu_{\text{ефф}}$ (μ_B)	θ (К)	$\mu_{\text{ефф}}$ (μ_B)	θ (К)
300 – 630	0,35	–	0,46	–
630 – 770	0,56	–440	0,55	–440
810 – 900	0,35	–720	0,44	–650

Слід відзначити, що для оксидних сполук тривалентного самарію часто спостерігаються невеликі значення $\mu_{\text{ефф}}$: $0,44 \mu_{\text{В}}$ для $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ [35], $0,53 \mu_{\text{В}}$ для $\text{Sm}_3\text{Sb}_3\text{Mg}_2\text{O}_{14}$ [34], $0,53 \mu_{\text{В}}$ для $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ та $0,15 \mu_{\text{В}}$ для $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [36].

Негативне значення Θ (таблиця 6.5) може свідчити про те, що переважаюча магнітна взаємодія являється антиферромагнітним, хоча воно дуже незначне і потребує обережної інтерпретації з врахуванням наявності ефектів кристалічного електричного поля.

Одержані дані дозволили авторам [30] висловити припущення про особливості ефектів кристалічного поля в індатах $\text{BaLa}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$. Зокрема, підвищення температури призводить до зміни ефективного магнітного моменту йона Sm^{3+} , як це показано в табл. 6.5. Таке чередування магнітного моменту $\mu_{\text{ефф}}$ може свідчити не тільки про перебудову магнітних підґраток досліджуваного твердого розчину, але і про передумову існування поліморфних структурних перетворень близьких по структурі фаз [31,33].

6.5 Література до Розділу 6.

1. Ding P. Review on Ruddlesden–Popper perovskites as cathode for solid oxide fuel cells / P. Ding, W. Li, H. Zhao, C. Wu, L. Zhao, B. Dong, S. Wang // *J. Physics: Materials*. – 2021. – V. 4, № 2. – P. 022002.
2. Xiao H. Ruddlesden–Popper perovskite oxides for photocatalysis-based water splitting and wastewater treatment / H. Xiao, P. Liu, W. Wang, R. Ran, W. Zhou, Z. Shao // *Energy & Fuels*. – 2020. – V. 34, № 8. – P. 9208-9221.
3. Nirala G. Ruddlesden-Popper phase A_2BO_4 oxides: Recent studies on structure, electrical, dielectric and optical properties / G. Nirala, D. Yadav, S. Upadhyay // *J. Advanced Ceramics*. – 2020. – V. 9, № 2. – P. 129-148.
4. Слободяник М.С. Ізоморфно-заміщені шаруваті складнооксидні сполуки / М.С. Слободяник, Ю.О. Тітов, В.В. Чумак, К.В. Тереміленко, Н.Ю. Струтинська. – Київ: вид-во Ліра-К, 2024. – 274 с.

5. Schaak R.E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions / R.E. Schaak, T.E. Mallouk // Chem. Mater. – 2002. – V. 14, № 4. – P. 1455-1471.
6. Patel R. LnSrScO₄ (Ln = La, Ce, Pr, Nd and Sm) systems and structure correlations for A₂BO₄ (K₂NiF₄) structure types / R. Patel, C. Simon, M.T. Weller // J. Solid St. Chem. – 2007. – V. 180. – P. 349-359.
7. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура SrEuScO₄ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.П. Ящук // Доп. НАН України – 2009. – № 4. – С. 158-163.
8. Тітов Ю.О. Синтез і кристалічна структура BaLaInO₄ та SrLnInO₄ (Ln = La, Pr) / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С.Слободяник, Я.А. Краєвська // Доп. НАН України – 2009. – № 10. – С. 160-166.
9. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура шаруватих скандатів SrLn₂Sc₂O₇ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.В. Чумак // Доп. НАН України – 2009. – № 3. – С. 155-161.
10. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура BaLn₂In₂O₇ / Ю.О.Тітов, Н.М.Білявина, В.Я.Марків, М.С.Слободяник, Я.А.Краєвська, В.П.Ящук // Доп. НАН України – 2010. – № 1. – С. 148-154.
11. Kim I.S. Structural and dielectric studies on the new series of layered compounds, strontium lanthanum scandium oxides / I.S. Kim, H. Kawaji, M. Itoh, T. Nakamura // Mat. Res. Bul. – 1992. – V. 27, № 10. – P. 1193-203.
12. Kim I.S. Humidity sensing effects of the layered oxides SrO·(LaScO₃)_n (n = 1,2, ∞) / I.S. Kim, T. Nakamura, M. Itoh // J. Ceram. Soc. Jap. – 1993. – V. 101, № 7. – P. 779-782.
13. Тітов Ю.О. Діелектричні та електропровідні властивості сполук типу A^{II}Ln_nB^{III}_nO_{3n+1} (A^{II} = Sr, Ba, Ln = La, Eu, B^{III} = Sc, In, n = 1, 2) з шаруватою структурою / Ю.О.Тітов, М.С.Слободяник, Р.М.Кузьмін, Я.А.Краєвська, В.В.Чумак // Доп. НАН України – 2017. – № 1. – С. 74-81.
14. Тітов Ю.О. Природа SrLn₂B^{IV}B^{III}O₇ (Ln = La – Sm, B^{IV} = Ti, Sn, B^{III} = Sc, In) з шаруватою перовскітоподібною структурою / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В.Чумак, М.В.Тимошенко // Доп. НАН України. – 2020. – № 2. – С. 68-75.

15. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура шаруватих скандатотитанатів $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ / Ю.О.Тітов, Н.М.Білявіна, В.Я.Марків, М.С.Слободяник, В.В.Полубінський // Доп. НАН України – 2015. – № 2. – С. 130-136.
16. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура двошарових індотитанатів $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявіна, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // Доп. НАН України – 2014. – № 6. – С. 120-125.
17. Тітов Ю.О. Нові сполуки $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ (B^{III} – Sc, In) з двошаровою перовськітоподібною структурою / Ю.О.Тітов, Н.М.Білявін, В.Я.Марків, М.С.Слободяник, В.В.Полубінський // Доп. НАН України – 2015. – № 4. – С. 117-122.
18. Полубінський В.В. Синтез, будова і властивості шаруватих оксидних сполук та фаз типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ та $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$. Дис. канд. хім. наук: 02.00.01. – Київ, 2015, 224 с.
19. Тітов Ю.О. Електрофізичні властивості $\text{Sr}_2\text{LaB}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_7$ (B^{III} = Sc, In, B^{IV} = Sn, Ti) з шаруватою перовськітоподібною структурою / Ю.О.Тітов, М.С.Слободяник, Р.М.Кузьмін, В.В.Полубінський, В.В.Чумак // Доп. НАН України – 2020. – № 6. – С. 37-45.
20. Kato S. Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{InO}_{4-d}$ / S. Kato, M. Ogasawara, M. Sugai, S. Nakata // Solid State Ionics. – 2002. – V. 149. – P. 53-57.
21. Titov Y.A. Sr substitution impact on the crystal structure and electrophysical properties of the phases on the base of $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ / Y.A. Titov, N.N. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna, N.Yu. Strutynska, R.N. Kuzmin // Chemical Papers. – 2022. – V. 76, № 11. – P. 6931-6939.
22. Тітов Ю.О. Електрофізичні властивості $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ з шаруватою перовськітоподібною структурою / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Р.М. Кузьмін, В.В. Чумак // Доп. НАН України – 2024. – № 3. – С. 60-68.
23. Titov Y.A. Synthesis and crystal structure of two-slab $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ indates / Y.A. Titov, N.N. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna,

- N.Yu.Strutynska // *Physics and chemistry of solid state* – 2022. – V. 23. – № 2. – P. 375-379.
24. Titov Y.A. Isovalent substitution impact on the structure of two-slab $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ indates / Y.A. Titov, N.N. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna, N.Yu.Strutynska, V.V. Chumak // *Physics and chemistry of solid state* – 2022. – V. 23. – № 4. – P. 801-808.
25. Barsoukov E. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications* / E. Barsoukov, J.R. Macdonald. – Hoboken, New Jersey: Published by John Wiley & Sons, 2005. – 595 p.
26. West A.R. *Solid state chemistry and its applications* / A.R. West. – Hoboken: John Wiley & Sons, 1984. – 734 p.
27. Sinclair D.C. Electrical properties of a LiTaO_3 single crystal / D.C. Sinclair, A.R. West // *Phys. Rev. B. Condens. Matter.* 1986. – V. 39. – № 18. – P. 13486-13492.
28. Sinclair D.C. Characterization of electro-materials using ac impedance spectroscopy / D.C. Sinclair // *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio.* – 1995. – V. 34. – №2. – P. 55-65.
29. Структурні аспекти оптимізації функціональних властивостей складнооксидних сполук для сучасних люмінофорів, іонних провідників та магнітних матеріалів: звіт про НДР (остаточний) / Київський національний університет імені Тараса Шевченка (КНУ); Керівник М.С.Слободяник. – № 0122U001959. К., 2024.
30. Titov Y. Effect of isovalent substitution on the crystal structure and properties of two-slab indates $\text{BaLa}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ / Y. Titov, N. Belyavina, M. Slobodyanik, O. Nakonechna, N. Strutynska, M. Tymoshenko // *Open Chemistry* – 2020. – V. 18, № 1. – P. 1294-1303.
31. Wohlfarth E.P. *Handbook of Magnetic Materials* / E.P. Wohlfarth. – North-Holland Publishing Company, 1980. – V. 1. – 634 p.
32. Ozawa T.C. Magnetization and specific heat measurement of the Shastry–Sutherland lattice compounds: $\text{Ln}_2\text{BaPdO}_5$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho) /

- T.C. Ozawa, T. Taniguchi, Y. Kawaji, S. Mizusaki, Y. Nagata, Y. Noro, H. Samata, H. Mitamura, S. Takayanagi // *J. Alloys Comp.* – 2008. – V. 448. – № 1. – P. 96-103.
33. Goya G.F. Magnetic properties of Pnma- $R_2\text{BaZnO}_5$ oxides ($R = \text{Sm, Eu, Dy}$ and Ho) / G.F. Goya, R.C. Mercader, M.T. Causa, M. Tovar // *J Phys: Condens Matter.* – 1996. – V. 8. – № 44. – P. 8607-8612.
34. Sanders M.B. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of novel 2D kagome materials $RE_3\text{Sb}_3\text{Mg}_2\text{O}_{14}$ ($RE = \text{La, Pr, Sm, Eu, Tb, Ho}$): Comparison to $RE_3\text{Sb}_3\text{Zn}_2\text{O}_{14}$ family / M.B. Sanders, K.M. Baroudi, J.W. Krizan, O.A. Mukadam, R.J. Cava // *Phys Status Solidi (b).* – 2016. – V. 253. – № 10. – P. 2056-2065.
35. Sanders M.B. Magnetism in the $\text{KBaRE}(\text{BO}_3)_2$ ($RE = \text{Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$) series: materials with a triangular rare earth lattice / M.B. Sanders, F.A. Cevallos, R.J. Cava // *Mater Res Express.* – 2017. – V. 4. – № 3. – P. 036102.
36. Singh S. Manifestation of geometric frustration on magnetic and thermodynamic properties of the pyrochlores $\text{Sm}_2\text{X}_2\text{O}_7$ ($X = \text{Ti, Zr}$) / S. Singh, S. Saha, S.K. Dhar, R. Suryanarayanan, A.K. Sood, A. Revcolevschi // *Phys Rev B.* – 2008. – V. 77. – № 5. – P. 054408.

Науково – методичне видання

ТІТОВ Юрій Олександрович

ЧУМАК Володимир Валентинович

СЛОБОДЯНИК Микола Семенович

БІЛЯВИНА Надія Миколаївна

ПОЛУБІНСЬКИЙ Віталій Вікторович

КРАЄВСЬКА Яна Аполлінаріївна

**СКАНДАТИ ТА ІНДАТИ РУДЛЕСДЕНА-ПОПЕРА $A^{II}Ln_nB^{III}_nO_{3n+1}$ I
(A^{II}, Ln)_{n+1}(B^{III}, B^{IV})_nO_{3n+1} ($A^{II} = Sr, Ba, B^{III} = Sc, In, B^{IV} = Ti, Sn, n = 1 \text{ i } 2$)**

МОНОГРАФІЯ