

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.43'42'41'65'631'682

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

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

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

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

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

Кераміка на основі SrLaScO_4 ($n = 1$) та $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($n = 2$) по чутливості та швидкодійності не поступається вже існуючим керамічним датчикам вологості [8], а шаруваті індати можуть використовуватись як сенсори кисню та тверді електроліти в твердотільних паливних комірках, показуючи високий ступінь гнучкості в управлінні електричними і транспортними властивостями [9]. Одним із шляхів регулювання властивостями сполук загального складу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ є ізоморфні заміщення атомів як А-, так і В-позиції їх ШПС.

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

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

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

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

Рентгенофазовий аналіз (РФА) одержаних

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

Дифрактограми фаз $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^*_x\text{ScO}_4$ ($\text{Ln}^* = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) та $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^*_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ln}^* = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$) із ШПС виявилися аналогічними дифрактограмам відповідних скандатів SrLnScO_4 та $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ і проіндексовані в ромбічній сингонії у відповідності із просторовою групою ($Fm\bar{3}m$) SrEuScO_4 [3] та $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [4].

Як і у випадку ізовалентного заміщення атомів РЗЕ, дифрактограми одношарових фаз $\text{Me}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaInO}_4$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$) та двошарових фаз $\text{Me}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ln}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$) аналогічні дифрактограмам індивідуальних сполук MeLnInO_4 ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$) (пр. гр. $Pbca$) [6] і $\text{MeLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$) (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) [4, 5] та проіндексовані у відповідних просторових групах. Основні відбиття на дифрактограмах двошарових фаз $\text{Ba}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{Ln}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Me}^* = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) задовільно індексуються в тетрагональній установці $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $P4_2/mnm$) [7]), проте слабе розщеплення рефлексів на великих кутах вказує на більш низьку (найімовірніше ромбічну) просторову групу їх ШПС.

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

Т а б л и ц я 1

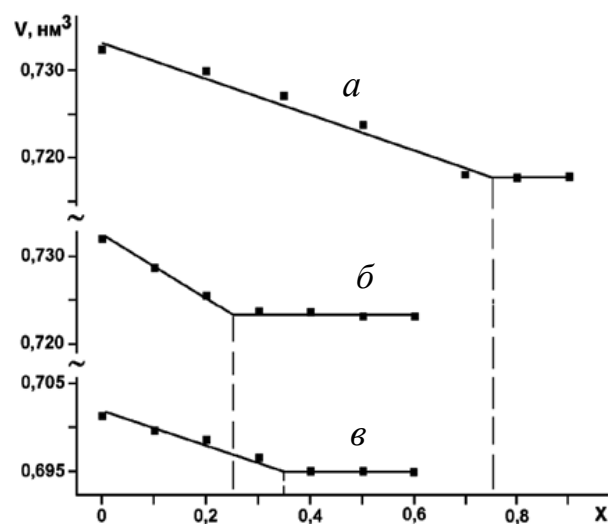
Області існування скандатів та індатів з ШПС загального складу $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{LnB}^{\text{III}}_n\text{O}_4$, $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*_x\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}_2\text{O}_7$ та $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^*_x\text{ScO}_4$, $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^*_x\text{Sc}_2\text{O}_7$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

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

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

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

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



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

Т а б л и ц я 2

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

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

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

ти їх як неперервні ряди твердих розчинів.

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

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

(табл. 1). Вірогідною причиною цього є виявлений факт [4–7] збільшення ступеня деформації міжблочних поліедрів (Me,Ln)O₉ у ШПС $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ при зменшенні розміру атомів Ln, що дестабілізує ШПС. Значна відмінність максимальних значень x для $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (0.75) та $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (0.25) також, очевидно, викликана збільшенням різниці у розмірах атомів лужно-земельних металів.

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

Аналіз одержаних даних про умови існування ізовалентнозаміщених фаз типу $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ та $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ (Me = Ba, Sr, Me* = Sr, Ca, B^{III} = Sc, In) (табл. 2) дозволив зробити певні прогнози щодо можливості синтезу деяких, досі не одержаних, сполук типу $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$. Зокрема, одно- і двошарові скандати та індати $\text{CaLn}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$, очевидно, не можуть існувати, оскільки навіть для гіпотетичних La-вмісних сполук $\text{CaLa}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ значення $\bar{R}_{\text{A}_{\text{IX}}}/R_{\text{B}_{\text{VI}}}$ (1.51 для CaLaScO_4 , 1.42 для CaLaInO_4 та 1.52 для $\text{CaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ і 1.43 для $\text{CaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$) значно менше нижньої межі існування ШПС у

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

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

Мінімальні значення співвідношень $\bar{R}_{\text{AIX}}/R_{\text{BVI}}$ для фаз $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^*_x\text{ScO}_4$ (1.536) та $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^*_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ (1.482) (табл. 2) практично співпадають з такими для крайніх членів відповідних гомологічних рядів одно- і двошарових скандатів $\text{SrLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ (SrEuScO_4 (1.531) [3] та $\text{SrTb}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (1.476) [4]). Цей факт вказує на неможливість одержання індивідуальних сполук SrLnScO_4 ($\text{Ln} = \text{Gd—Lu}$) та $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Dy—Lu}$), оскільки для них величини співвідношення $\bar{R}_{\text{AIX}}/R_{\text{BVI}}$ менші мінімально можливих значень для відповідних $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*_x\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ із ШПС, і підтверджує зроблений у роботах [3, 4] висновок, що сполуки SrEuScO_4 та $\text{SrTb}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ є крайніми членами ряду скандатів $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$.

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

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

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

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

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

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

ЛІТЕРАТУРА

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