

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.07.059>

УДК 548.312.3

**Ю.О. Тітов¹, Н.М. Білявина¹,
М.С. Слободяник¹, В.В. Чумак²**

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

² Житомирський державний університет ім. Івана Франка

E-mail: tit@univ.kiev.ua

Зміни будови шаруватої структури скандату SrLaScO_4 при ізовалентному заміщенні атомів стронцію

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником

Методами рентгенівської порошкової дифракції встановлено умови заміщення атомів стронцію у шаруватій перовскітоподібній структурі (ШПС) SrLaScO_4 по типу $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$; $0 \leq x \leq 0,3$. Методом Рітвельда визначено орторомбічну (просторова група $Abma$) ШПС фази складу $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaScO}_4$ зі ступенем заміщення атомів стронцію 0,3. Кристалічна структура $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaScO}_4$ утворена двовимірними перовскітоподібними блоками, які складаються з шару сполучених вершинами деформованих октаєдрів ScO_6 . Блоки відокремлені шаром полієдрів $(\text{Sr,Ca,La})\text{O}_9$. Аналіз одержаних даних показав, що в результаті заміщення атомів Sr на атоми Ca в ШПС $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$ значно зменшується довжина міжблочного зв'язку $(\text{Sr,Ca,La}) - \text{O}_2$, збільшується ступінь деформації (Δ) міжблочних полієдрів $(\text{Sr,Ca,La})\text{O}_9$ та взаємний нахил октаєдрів ScO_6 . Зменшення відстані між перовскітоподібними блоками наближує будову ШПС до термодинамічно стабільної структури перовскіту, а збільшення $\Delta(\text{Sr,Ca,La})\text{O}_9$ напружує та дестабілізує ШПС. Сумарна дія цих факторів призводить до руйнування ШПС і зумовлює як обмеженість розмірів області твердих розчинів $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$ з шаруватою перовскітоподібною структурою ($0 \leq x \leq 0,3$), так і неможливість утворення скандату CaLaScO_4 з цим типом структури. Одержані результати можуть бути використані для регулювання функціональних (електрофізичних, оптичних та інших) структурно залежних властивостей фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$ шляхом послідовного ізовалентного заміщення атомів в А-позиції їх шаруватої перовскітоподібною структури.

Ключові слова: скандати стронцію, кальцію, лантану, ізоморфізм, рентгенівська порошкова дифрактометрія, метод Рітвельда, шарувата перовскітоподібна структура.

Наявність у представників сімейства оксидних сполук типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ з шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) цінного комплексу електрофізичних, каталітичних, іонообмінних та оптичних властивостей [1–7], а також необхідність вирішення задачі їх цілеспрямованого регулювання обумовлюють важливість досліджень із синтезу нових сполук цього сімейства та ізоморфно заміщених фаз на основі відомих сполук типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ з ШПС.

© Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, 2019

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2019. № 7

Одним із шляхів регулювання характеристик оксидних сполук та матеріалів на їх основі є ізоморфне заміщення атомів у різних кристалографічних позиціях. До найбільш важливих чинників, які визначають межі ізоморфного заміщення, безсумнівно, належать розміри атомів замісників. Як саме геометричний фактор впливає на інтервали існування та змінює будову твердих розчинів на основі сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з ШПС, може бути встановлено шляхом аналізу особливостей будови ШПС твердих розчинів загального складу $(A,A^I)_{n+1}(B,B^I)_nO_{3n+1}$, в яких атоми А і A^I та В і B^I відрізняються лише своїми розмірами, а за рештою характеристик є повними аналогами. Однак досі такі дослідження проведено лише для індієвмісних представників сімейства сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з ШПС, а саме: $Sr_{1-x}Ca_xLaInO_4$ [8].

Мета даної роботи – дослідження впливу ізовалентного заміщення атомів стронцію на атоми кальцію в одношаровому скандаті $SrLaScO_4$ на будову ШПС фаз $Sr_{1-x}Ca_xLaScO_4$.

Синтез скандатів $Sr_{1-x}Ca_xLaScO_4$ проводили шляхом сумісної кристалізації (випаровування при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів нітратів стронцію, кальцію, лантану та скандію зі співвідношенням $Sr : Ca : La : Sc = 1 - x : x : 1 : 1$, з подальшою термообробкою одержаного продукту на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів нітрогену. Отриману таким способом шихту перетирали, пресували у вигляді дисків та піддавали термообробці при 1570 К до досягнення незмінного фазового складу. Як вихідні використано водні розчини нітратів Sr, Ca, La та Sc марок “хч”.

Кристалічна структура зразків визначена методом Рітвельда. Рентгенівські дифракційні спектри полікристалічних зразків записано на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 у дискретному режимі (крок сканування $0,02^\circ$, експозиція в точці 5 с, кути $2\theta = 20-85^\circ$) на мідному фільтрованому (дуговий графітовий монохроматор перед лічильником) CuK_α випромінюванні. Початкову обробку дифрактограм, а також структурні розрахунки проведено з використанням апаратно-програмного комплексу [9].

На першому етапі нами було визначено межі області фаз з ШПС у системі $Sr_{1-x}Ca_xLaScO_4$. Рентгенофазовий аналіз термооброблених при 1570 К зразків валового складу $Sr_{1-x}Ca_xLaScO_4$ показав, що зразки з $x = 0,1, 0,2$ та $0,3$ зберігають ШПС. Зразки з $x = 0,4$ та $0,5$ крім фази з ШПС містять домішкові фази, а основною фазою неодноразних зразків з $x \geq 0,6$ є фаза зі структурою тривимірного перовськіту.

Індексування дифрактограм одержаних термообробкою спільно закристилізованих нітратів фаз $Sr_{1-x}Ca_xLaScO_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$) показало, що вони задовільно індексуються в ромбічній синго-

Таблиця 1. Структурні дані $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaScO_4$

Позиція	Атом	Заповнення	X	Y	Z
8f	Sr	0,35	0,0115(1)	0	0,3530(2)
	Ca	0,15			
	La	0,5			
4a	Sc	1	0	0	0
8e	O1	1	0,25	0,25	0,049(1)
8f	O2	1	0,493(2)	0	0,329(1)
Просторова група			Abma (6402)		
Періоди кристалічної гратки, нм			a = 0,57814(9) b = 0,57284(9) c = 1,2389(3)		
Незалежні відбиття			50		
Загальний ізотропний В фактор, нм ²			0,1(1) · 10 ⁻²		
Параметр текстури			0,84(3)		
Фактор недостовірності			Вісь текстури 001 $R_w = 0,063$		

нії. 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 $Abma$.

Виходячи з встановлених умов існування фаз з ШПС в системі $Sr_{1-x}Ca_xLaScO_4$, для вирішення поставленої задачі нами було визначено будову ШПС для фази $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaInO_4$ з максимальним ступенем заміщення атомів стронцію (x) рівним 0,3.

Первинну оцінку координат атомів для початкової моделі структури $Sr_{1-x}Ca_xLaScO_4$ здійснено за відомими структурними даними для $SrLaScO_4$ (пр. гр. $Abma$) [3, 10]. Зіставлення експериментальних і розрахованих для такої моделі структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність. Результати уточнення побудованої в пр. гр. $Abma$ моделі структури $Sr_{1-x}Ca_xLaScO_4$ наведені в табл. 1, 2. Встановлений у результаті розрахунку структури склад зазначеної фази (10 ат. % Sr, 4,3 % Ca, 14,3 % La, 14,3 % Sc, 57,1 % O) у межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

Основою ШПС фази $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaScO_4$ є двовимірні (нескінченні в напрямках осей X і Y) перовськітоподібні блоки завтовшки в один шар з'єднаних вершинами октаєдрів ScO_6 (рис. 1). Сусідні блоки зсунуті один відносно одного вздовж діагоналі площини XY на половину ребра перовськітового куба, розділені міжблочним шаром з полієдрів $(Sr,Ca,La)O_9$ і утримуються разом за допомогою зв'язків $-O-(Sr,Ca,La)-O-$. Необхідність в утворенні міжблочних зв'язків типу $-O-(Sr,Ca,La)-O-$ для "зшивання" блоків між собою обу-

Таблиця 2. Міжатомні відстані, ступені деформації (Δ) полієдрів $(A^{II}, La)O_9$ і ScO_6 та кути $Sc - O1 - Sc$ сусідніх октаєдрів ScO_6 в ШПС $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaScO_4$ та $SrLaScO_4$

$Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaScO_4$		$SrLaScO_4$ [3]		$SrLaScO_4$ [10]	
Відстані	d , нм	Відстані	d , нм	Відстані	d , нм
$(Sr,Ca,La) - O2$	0,226(1)*	$(Sr,La) - O2$	0,236*	$(Sr,La) - O2$	0,238*
$(Sr,Ca,La) - 2O1$	0,241(1)	$(Sr,La) - O2$	0,254	$(Sr,La) - O2$	0,245
$(Sr,Ca,La) - O2$	0,280(2)	$(Sr,La) - 2O1$	0,265	$(Sr,La) - 2O1$	0,263
$(Sr,Ca,La) - 2O2$	0,288(2)	$(Sr,La) - 2O1$	0,279	$(Sr,La) - 2O1$	0,280
$(Sr,Ca,La) - O2$	0,301(2)	$(Sr,La) - 2O2$	0,290	$(Sr,La) - 2O2$	0,291
$(Sr,Ca,La) - 2O1$	0,314(2)	$(Sr,La) - O2$	0,327	$(Sr,La) - O2$	0,335
Середня відстань $(Sr,Ca,La) - O$	0,277	Середня відстань $(Sr,La) - O$	0,276	Середня відстань $(Sr,La) - O$	0,276
$\Delta(Sr,Ca,La)O_9$	$127 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(Sr,La)O_9$	$78 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(Sr,La)O_9$	$98 \cdot 10^{-4}$
$Sc - 4O1$	0,212(1)	$Sc - 4O1$	0,204	$Sc - 4O1$	0,204
$Sc - 2O2$	0,212(2)	$Sc - 2O2$	0,214	$Sc - 2O2$	0,214
Середня відстань $Sc - O$	0,212	Середня відстань $Sc - O$	0,207	Середня відстань $Sc - O$	0,207
ΔScO_6	0	ΔScO_6	$5 \cdot 10^{-4}$	ΔScO_6	$5 \cdot 10^{-4}$
Кут $Sc - O1 - Sc$, °	147	Кут $Sc - O1 - Sc$, °	170	Кут $Sc - O1 - Sc$, °	169

Примітка. Ступінь деформації октаєдрів MeO_n у кристалічній структурі розраховано за формулою $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$ (R_i - відстані $Me - O$, \bar{R} - середня відстань $Me - O$, n - координаційне число) [11]. * Міжблочна відстань.

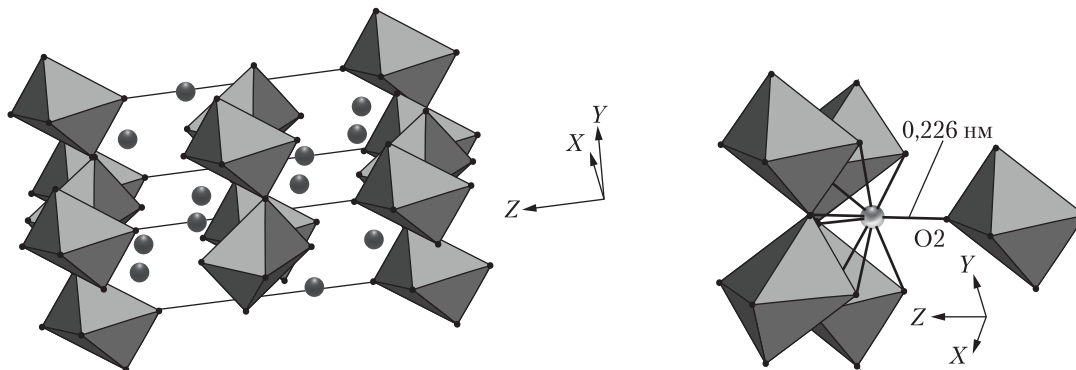


Рис. 1. Кристалічна структура $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaScO}_4$ у вигляді октаедрів ScO_6 та атомів Sr, Ca, La (кружечки)

Рис. 2. Будова міжблочної 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)

мовлює зсув атомів Sr, Ca та La майже до границі перовськітоподібного блока (позиція 8c), а їх розподіл у цій позиції має статистичний характер.

З дев'яти атомів кисню поліедра $(\text{Sr,Ca,La})\text{O}_9$ вісім атомів (чотири O(1) та чотири O(2)) належать до того ж блока, що і атоми (Sr,Ca,La), а дев'ятий атом кисню (O(2)) є атомом октаедра ScO_6 сусіднього перовськітоподібного блока (рис. 2). Довжина цього міжблочного зв'язку (Sr, Ca, La) – O2 є найменшою в поліедрі $(\text{Sr, Ca, La})\text{O}_9$ (0,226 нм) (див. табл. 2).

Зіставлення особливостей будови ШПС фази $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaScO}_4$ з максимально можливим ступенем заміщення атомів стронцію з будовою ШПС відомого одношарового незаміщеного скандату SrLaScO_4 (див. табл. 2) показало, що входження в А-позицію ШПС SrLaScO_4 менших, ніж атом стронцію, атомів кальцію спричиняє такі зміни:

істотне зменшення довжини міжблочного зв'язку (Sr, Ca, La) – O2 (з 0,236 – 0,238 нм до 0,226 нм);

зростання ступеня деформації поліедрів $(\text{Sr,Ca,La})\text{O}_9$ (з $(78 \div 98) \cdot 10^{-4}$ 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 ScO_6 один до одного.

Зближення прилеглих двовимірних перовськітоподібних шарів зв'язаних вершинами октаедрів ScO_6 зі збільшенням вмісту атомів кальцію наближає будову ШПС фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$ до будови тривимірного термодинамічно стабільного перовськіту. Перевищення ж межі ізовалентного заміщення атомів стронцію призводить врешті до появи фази зі структурою перовськіту.

Водночас зростання ступеня деформації поліедрів $(\text{Sr, Ca, La})\text{O}_9$ та збільшення нахилу сусідніх октаедрів ScO_6 зумовлює підвищення напруженості в міжблочному просторі ШПС фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$.

У цілому, сумарна дія вищезазначених факторів дестабілізує ШПС, обмежує область фаз з ШПС у системі $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$ і обумовлює відсутність CaLaScO_4 .

Слід відзначити, що зростання ступеня деформації міжблочних поліедрів $(\text{Sr, Ln})\text{O}_9$ так само має місце для одношарових скандатів SrLnScO_4 (Ln = La – Sm) при зменшенні розміру атома РЗЕ [10] і є однією з головних причин руйнації ШПС у цьому ряду скандатів.

Таким чином, встановлено область існування фаз з ШПС у системі $Sr_{1-x}Ca_xLaScO_4$ та визначено будову ШПС фази $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaScO_4$. Аналіз особливостей будови ШПС скандатів $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaScO_4$ та $SrLaScO_4$ дав змогу виявити основні закономірності впливу розмірів атомів у А-позиції скандатів $SrLaScO_4$ на будову одношарової ШПС фаз $Sr_{1-x}Ca_xLaScO_4$ та визначити фактори, які обмежують область фаз $Sr_{1-x}Ca_xLaScO_4$ з ШПС. Одержані результати можуть бути використані для регулювання структурно залежних властивостей матеріалів на основі скандату лантану шляхом ізовалентного заміщення атомів у ШПС.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 231 с.
2. Schaak R.E., Mallouk T.E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions. *Chem. Mater.* 2002. **14**, № 4. P. 1455–1471. <https://doi.org/10.1021/cm010689m>
3. Kim I.S., Kawaji H., Itoh M., Nakamura T. Structural and dielectric studies on the new series of layered compounds, strontium lanthanum scandium oxides. *Mat. Res. Bull.* 1992. **27**, №. 10. P. 1193–1203. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90227-Q](https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90227-Q)
4. Kim I.S., Nakamura T., Itoh M. Humidity sensing effects of the layered oxides $SrO \cdot (LaScO_3)_n$ ($n = 1, 2, \infty$). *J. Ceram. Soc. Jap.* 1993. **101**, № 7. P. 800–803. <https://doi.org/10.2109/jcersj.101.800>
5. Kato S., Ogasawara M., Sugai M., Nakata S. Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite $La_{1-x}Sr_{1+x}InO_{4-d}$. *Solid State Ionics.* 2002. **149**, № 1–2. P. 53–57. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00138-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00138-8)
6. Titov Yu., Nedilko S.G., Chornii V., Scherbatskii V., Belyavina N., Markiv V., Polubinskii V. Crystal structure and luminescence of layered perovskites $Sr_3LnInSnO_8$. *Solid State Phenomena.* 2015. **230**. P. 67–72. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.67>
7. Ueda K., Yamashita T., Nakayashiki K., Goto K., Maeda T., Furui K., Ozaki K., Nakachi Y., Nakamura S., Fujisawa M., Miyazaki T. Green, orange, and magenta luminescence in strontium stannates with perovskite-related structures. *Jap. J. Appl. Phys.* 2006. **45**, № 9A. P. 6981–6983. <https://doi.org/10.1143/JJAP.45.6981>
8. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Бабарик А.А., Тимошенко М.В. Вплив складу на будову шаруватой перовськітоподібної структури індатів $A^{II}LaInO_4$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2017. № 4. С. 70–75. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.04.070>
9. Dashevskiy M., Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N. Phase transformations in equiatomic Y–Cu powder mixture at mechanical milling. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2017. **39**, № 4. P. 541–552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>
10. Patel R., Simon C., Weller M.T. $LnSrScO_4$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd$ and Sm) systems and structure correlations for A_2BO_4 (K_2NiF_4) structure types. *J. Solid State Chem.* 2007. **180**. P. 349–359. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.10.023>
11. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976. **A32**. P. 751–767.

Надійшло до редакції 15.01.2019

REFERENCES

1. Alexandrov, K. C. & Beznosikov, B. V. (2004). Perovskites. Present and future. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN (in Russian).
2. Schaak, R. E. & Mallouk, T. E. (2002). Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions. *Chem. Mater.*, 14, No. 4, pp. 1455-1471. <https://doi.org/10.1021/cm010689m>
3. Kim, I. S., Kawaji, H., Itoh, M. & Nakamura, T. (1992). Structural and dielectric studies on the new series of layered compounds, strontium lanthanum scandium oxides. *Mater. Res. Bull.*, 27, No. 10, pp. 1193-1203. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90227-Q](https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90227-Q)

- Kim, I.S., Nakamura, T. & Itoh, M. (1993). Humidity sensing effects of the layered oxides $\text{SrO} \cdot (\text{LaScO}_3)_n$ ($n = 1, 2, \infty$). *J. Ceram. Soci. Jap.*, 101, No. 7, pp. 800-803. <https://doi.org/10.2109/jcersj.101.800>
- Kato, S., Ogasawara, M., Sugai, M. & Nakata, S. (2002). Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{InO}_{4-d}$. *Solid State Ionics*, 149, No. 1-2, pp. 53-57. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00138-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00138-8)
- Titov, Yu., Nedilko, S. G., Chornii, V., Scherbatskii, V., Belyavina, N., Markiv, V. & Polubinskii, V. (2015). Crystal structure and luminescence of layered perovskites $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$. *Solid State Phenomena*, 230, pp. 67-72. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.67>
- Ueda, K., Yamashita, T., Nakayashiki, K., Goto, K., Maeda, T., Furui, K., Ozaki, K., Nakachi, Y., Nakamura, S., Fujisawa, M. & Miyazaki, T. (2006). Green, orange, and magenta luminescence in strontium stannates with perovskite-related structures. *Jap. J. Appl. Phys.*, 45, No. 9A, pp. 6981-6983. <https://doi.org/10.1143/JJAP.45.6981>
- Titov, Y. O., Belyavina, N. M., Slobodyanik, M. S., Babaryk, A. A. & Timoschenko, M. V. (2017). Influence of composition on organization of layered perovskite-like structure of indates $\text{A}^{11}\text{LaInO}_4$. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 4, pp. 70-75 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.04.070>
- Dashevskiy, M., Boshko, O., Nakonechna, O. & Belyavina, N. (2017). Phase transformations in equiatomic Y-Cu powder mixture at mechanical milling. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, 39, No. 4, pp. 541-552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>
- Patel, R., Simon, C. & Weller, M. T. (2007). 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. *J. Solid State Chem.*, 180, pp. 349-359. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.10.023>
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halogenides. *Acta Crystallogr.*, A32, pp. 751-767.

Received 15.01.2019

Ю.А.Титов¹, Н.Н.Белявина¹,
Н.С.Слободяник¹, В.В.Чумак²

¹ Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

² Житомирский государственный университет им. Ивана Франко

E-mail: tit@univ.kiev.ua

ИЗМЕНЕНИЯ СТРОЕНИЯ СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЫ СКАНДАТА SrLaScO_4 ПРИ ИЗОВАЛЕНТНОМ ЗАМЕЩЕНИИ АТОМОВ СТРОНЦИЯ

Методами рентгеновской порошковой дифракции определены условия замещения атомов стронция в слоистой перовскитоподобной структуре (СПС) SrLaScO_4 по типу $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$: $0 \leq x \leq 0,3$. Методом Ритвельда определена орторомбическая (пространственная группа $Abma$) СПС фазы состава $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaScO}_4$ со степенью замещения атомов стронция 0,3. Кристаллическая структура $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaScO}_4$ образована двумерными перовскитоподобными блоками, состоящими из слоя соединенных вершинами деформированных октаэдров ScO_6 . Блоки разделены слоем полиэдров $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{La})\text{O}_9$. Анализ полученных данных показал, что при замещении атомов Sr на атомы Ca в СПС $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$ значительно уменьшается длина межблочной связи $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{La}) - \text{O}_2$, увеличивается степень деформации (Δ) межблочных полиэдров $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{La})\text{O}_9$ и взаимного наклона октаэдров ScO_6 . Уменьшение расстояния между перовскитоподобными блоками приближает строение СПС к термодинамически стабильной структуре перовскита, а увеличение $\Delta(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{La})\text{O}_9$ напрягает и дестабилизирует СПС. Суммарное воздействие этих факторов приводит к разрушению СПС и обуславливает как ограниченность размеров области твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$ со слоистой перовскитоподобной структурой ($0 \leq x \leq 0,3$), так и невозможность образования скандата CaLaScO_4 с этим типом структуры. Полученные результаты могут быть использованы для регулирования функциональных (электрофизических, оптических и других) структурно зависимых свойств фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$ путем последовательного изовалентного замещения атомов в А-позиции их слоистой перовскитоподобной структуры.

Ключевые слова: скандаты стронция, кальция, лантана, изоморфизм, рентгеновская порошковая дифрактометрия, метод Ритвельда, слоистая перовскитоподобная структура.

Y.A.Titov¹, N.M. Belyavina¹,
M.S.Slobodyanik¹, V.V.Chumak²

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv

² Zhytomyr Ivan Franko State University

E-mail: tit@univ.kiev.ua

CHANGES OF THE SLAB STRUCTURE CONSTITUTION OF SCANDATE $SrLaScO_4$ AT THE ISOVALENT SUBSTITUTION OF STRONTIUM ATOMS

The substitution conditions of scandium atoms in $SrLaScO_4$ slab perovskite-like structure (SPS) of $Sr_{1-x}Ca_xLaScO_4$ -type ($0 \leq x \leq 0.3$) have defined by X-ray powder diffraction methods. SPS (*Abma* space group) of $Sr_{0.7}Ca_{0.3}LaScO_4$ phase with a substitution degree of strontium atoms equal 0,3 is determined by the Rietveld procedure. The crystal structure of $Sr_{0.7}Ca_{0.3}LaScO_4$ is formed by two-dimensional perovskite-like blocks consisting of a slab of distorted ScO_6 octahedra joined by vertices. Blocks are separated by the slab of (Sr, Ca, La) O_9 polyhedra. Analysis of the obtained data has shown that, in a case of the substitution of Sr atoms by Ca atoms in SPS of $Sr_{1-x}Ca_xLaScO_4$, a gradual reduction of the length of the (Sr, Ca, La) – O2 interblock bond and the increases of the deformation degree (Δ) of interblock (Sr,Ca,La) O_9 polyhedra and the mutual inclination of octahedrons ScO_6 take place. Reduction in the distance between perovskite-like blocks approaches a construction of SPS to the thermodynamically stable perovskite structure, and the increase of Δ (Sr, Ca, La) O_9 strains and destabilizes SPS. The total effect of these factors leads to the destruction of SPS, limits the range of $Sr_{1-x}Ca_xLaScO_4$ solid solutions with a slab perovskite-like structure ($0 \leq x \leq 0.3$), and makes the formation of $CaLaScO_4$ scandate with this type of structure impossible. The results obtained can be used to regulate the functional (electrophysical, optical, etc.) structurally dependent properties of the $Sr_{1-x}Ca_xLaScO_4$ phases by successively isovalent substitution atoms in the A-positions of their layered perovskite-like structure.

Keywords: strontium, calcium, lanthanum scandates, isomorphism, X-ray powder diffraction, Rietveld method, slab perovskite-like structure.