

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2025.01.058>

УДК 548.312.3

Ю.О. Тітов¹, <https://orcid.org/0000-0001-9900-3751>

Н.М. Білявина¹, <https://orcid.org/0000-0001-7371-3608>

М.С. Слободяник¹, <https://orcid.org/0000-0003-2684-9806>

В.В. Чумак², <https://orcid.org/0000-0001-5892-3703>

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна

² Житомирський державний університет ім. Івана Франка, Житомир, Україна

E-mail: titov1952@ukr.net

Вплив заміщення Європію диспрозієм на будову шаруватої структури скандатів $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$

Представлена членом-кореспондентом НАН України І.О. Фрицьким

Встановлено розміри області фаз з шаруватою перовськітоподібною структурою в системі $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$, $0 \leq x \leq 0,5$, і визначено кристалічну структуру фаз $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з $x = 0,25$ та $0,5$ за програмою, що базується на алгоритмах Рітвельда для багатофазних зразків. Встановлено, що зразки $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з $x = 0,25$ та $0,5$ містять дві модифікації з шаруватою перовськітоподібною структурою: модифікацію з ромбічною сингонією (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) та модифікацію з тетрагональною сингонією (пр. гр. $I4/mmm$). Основою шаруватої структури обох модифікацій $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ є двовимірні перовськітоподібні блоки завтовшки в два шари сполучених вершинами деформованих октаєдрів ScO_6 . Між блоками розташований шар полієдрів $(\text{Eu},\text{Dy})\text{O}_9$, а з'єднання блоків між собою відбувається за допомогою зв'язків $—\text{O}—(\text{Eu},\text{Dy})—\text{O}—$. Встановлено, що збільшення вмісту атомів диспрозію в $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ призводить до зростання ступеня деформації міжблокових полієдрів LnO_9 і скорочення міжблокової відстані $\text{Ln}—\text{O}_2$. Така трансформація будови дестабілізує міжблоковий простір і є одним з головних чинників руйнування шаруватої перовськітоподібної структури фаз $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ при $x > 0,5$ та зумовлює неможливість існування скандату $\text{SrDy}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$.

Ключові слова: сполуки типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, шарувата перовськітоподібна структура, рентгенівська порошкова дифрактометрія, ізоморфізм.

Вступ. Особливості будови шаруватої перовськітоподібної структури (ШПС) представників сімейства оксидних сполук Рудлєсдена—Попера $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ (n — кількість шарів октаєдрів BO_6 у перовськітоподібному блоці) обумовлюють наявність у них комплексу цінних

Ц и т у в а н н я: Тітов Ю.О., Білявина Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В. Вплив заміщення Європію диспрозієм на будову шаруватої структури скандатів $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2025. № 1. С. 58—67. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2025.01.058>

© Видавець ВД «Академперіодика» НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

властивостей, зокрема мікрохвильових, резистивних, магнітних, іонообмінних, фотокаталітичних, люмінесцентних та низки інших [1—9]. Зазначений факт визначає безумовну актуальність досліджень можливості та характеру впливу різнотипних ізоморфних заміщень атомів як на будову ШПС, так і на структурно чутливі властивості сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$.

Для синтезованих на цей час скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$) з двошаровою ШПС [9] характер впливу ізовалентного заміщення атомів А-позиції на будову їх ШПС встановлено лише для La-вмісних скандатів $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ [10] та $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [11].

Одним із структурних чинників, що найбільше впливає на властивості оксидних сполук, є деформованість їх кристалічної структури. Як показано в [9], деформованість двошарової ШПС сполук $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ зростає зі зменшенням розміру атома РЗЕ. Однак не було визначено особливостей впливу ізоморфних заміщень атомів А-позиції на будову ШПС скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ з малорозмірними атомами РЗЕ.

Мета роботи — визначення умов ізовалентного заміщення атомів Eu у двошаровій ШПС $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ за типом $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ і дослідження його впливу на будову ШПС $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$.

Матеріали і методи. Скандати $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ синтезували шляхом сумісної кристалізації (випаровування за інтенсивного перемішування) суміші водних розчинів нітратів Sr, РЗЕ та Sc зі співвідношенням $\text{Sr} : \text{Eu} : \text{Dy} : \text{Sc} 1 : 2 - x : x : 2$ з подальшою термообробкою одержаного продукту на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів нітрогену. Отриману таким способом шихту перетирали, пресували у вигляді дисків і піддавали термообробці за температури 1670 К до досягнення незмінного фазового складу. Як вихідні використано водні розчини нітратів Sr, РЗЕ та Sc марок “хч”.

Дифрактограми полікристалічних зразків записано на дифрактометрі XRD-6000 фірми “Shimadzu” (Японія) у дискретному режимі (крок сканування $0,02^\circ$, експозиція в точці 4 с, інтервал кутів $2\theta = 21 \div 68^\circ$) на мідному фільтрованому (дуговий графітовий монохроматор перед лічильником) CuK_α -випромінюванні. Кристалічна структура одержаних зразків визначена методом Рітвельда. Первинне оброблення дифракційних спектрів і структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу як описано в [12].

Результати та їх обговорення. Рентгенофазовий аналіз продуктів термообробки шихти спільно закристалізованих нітратів Sr, Eu, Dy та Sc показав, що дифрактограми фаз $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з $0 < x \leq 0,5$ подібні до дифрактограми $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ з двошаровою ШПС. У зразках $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з $x > 0,5$ з'являється фаза зі структурою перовськіту, кількісний вміст якої зростає зі збільшенням значення x .

З урахуванням умов існування фаз $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з ШПС ($0 \leq x \leq 0,5$) для вирішення поставленого завдання нами було визначено будову ШПС фаз $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ зі ступеня заміщення атомів Європію $x = 0,25$ та $x = 0,5$.

На початковому етапі виконано розрахунок двох моделей кристалічної структури ізовалентнозаміщених фаз складу $\text{SrEu}_{1,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Sc}_2\text{O}_7$ та $\text{SrEu}_{1,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Sc}_2\text{O}_7$: першої — у просторовій групі $Fm\bar{3}m$ (ромбічна сингонія) вихідної незаміщеної сполуки $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [9], другої — у найпоширенішій просторовій групі $I4/m\bar{3}m$ (тетрагональна сингонія) сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ [13]. Однак уточнення повної сукупності структурних параметрів (координатних, теплових, текстурних тощо) обох моделей структури вищезазначених фаз показало незадовільне значення факторів недостовірності ($R_B > 0,12$ для ромбічної моде-

лі і $R_B > 0,2$ для тетрагональної моделі). Дані рентгенофазового аналізу про належність $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ 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 підстави для гіпотези, що кожна з фаз $\text{SrEu}_{1,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Sc}_2\text{O}_7$ та $\text{SrEu}_{1,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Sc}_2\text{O}_7$ одночасно містить дві модифікації з ШПС, які належать до взаємозв'язаних ромбічної $Fm\bar{3}m$ та тетрагональної $I4/m\bar{3}m$ просторових груп. Структурні розрахунки за програмою, що ґрунтується на алгоритмах Рітвельда для багатофазних зразків, переконливо підтвердили наявність двох вищезазначених модифікацій з ШПС у зразках $\text{SrEu}_{1,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Sc}_2\text{O}_7$ та $\text{SrEu}_{1,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Sc}_2\text{O}_7$ (значення R_B за 78 наявними на дифрактограмах відбиттями становлять відповідно 0,043 та 0,053). Тобто заміщення в ШПС $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ атомів Європію меншими атомами диспрозію зумовлює утворення зразків $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$, які містять одночасно дві модифікації $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з ШПС, а саме: модифікацію з ромбічною (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) та модифікацію з тетрагональною (пр. гр. $I4/m\bar{3}m$) сингонією.

За даними детального рентгенівського кількісного фазового аналізу для зразка складу $\text{SrEu}_{1,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Sc}_2\text{O}_7$ співвідношення між тетрагональною та ромбічною модифікаціями є паритетним, тобто 50 : 50 за розрахунку як в об'ємних, так і у вагових відсотках. Для зразка складу $\text{SrEu}_{1,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Sc}_2\text{O}_7$ розрахована частка тетрагональної модифікації на 1—2 % менша.

Результати уточнення моделей структур модифікацій $\text{SrEu}_{1,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Sc}_2\text{O}_7$ та $\text{SrEu}_{1,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Sc}_2\text{O}_7$ наведено в табл. 1—3. Встановлений за розрахунку структури склад обох модифікацій $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ у межах похибки визначення відповідає експериментально заданому. Зважаючи на близькі функції атомного розсіювання Eu та Dy, заповнення позиції РЗМ на межі перовськітного блока в обох модифікаціях узято з номінального складу зразка.

Таблиця 1. Структурні дані $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$

Атом	$\text{SrEu}_{1,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Sc}_2\text{O}_7$								
	Заповнення позиції	Ромбічна модифікація (пр. гр. $Fm\bar{3}m$)				Тетрагональна модифікація (пр. гр. $I4/m\bar{3}m$)			
		Позиція	X	Y	Z	Позиція	X	Y	Z
Sr	1	4b	0	0	0,5	2b	0	0	0,5
Eu	0,875	8i	0	0	0,3111(3)	4e	0	0	0,3107(2)
Dy	0,125	8i	0	0	0,3111(3)	4e	0	0	0,3107(2)
Sc	1	8i	0	0	0,1033(2)	4e	0	0	0,1042(3)
O1	1	4a	0	0	0	2a	0	0	0
O2	1	8i	0	0	0,213(3)	4e	0	0	0,213(2)
O3	1	16j	0,25	0,25	0,119(2)	8g	0	0,5	0,118(2)
Параметри елементарної комірки, нм			$a = 0,5721(3)$ $b = 0,5704(2)$ $c = 1,994(3)$				$a = 0,4048(1)$ $c = 1,9973(9)$		
Загальний ізотропний B фактор, нм ²			$1,89(9) \cdot 10^{-2}$				$1,38(5) \cdot 10^{-2}$		
Незалежні відбиття			78						
Фактор недостовірності R_B			0,043						

Слід зазначити, що утворення зразків, які одночасно містять ромбічну та тетрагональну модифікації з ШПС, було зафіксовано раніше в разі заміщення атомів La на менші атоми Nd у ШПС одношарового індату $BaLaInO_4$ [15].

ШПС обох модифікацій $SrEu_{1,75}Dy_{0,25}Sc_2O_7$ та $SrEu_{1,5}Dy_{0,5}Sc_2O_7$ складається з двовимірних (нескінченних у площині XY) перовськітоподібних блоків, кожний з яких містить два шари деформованих октаедрів ScO_6 (рис. 1, а). Суміжні перовськітоподібні блоки зміщені один відносно одного вздовж діагоналі площини XY на пів ребра перовськітового куба. Октаедри ScO_6 у блоках сполучені між собою тільки вершинами, при цьому кожний октаедр ScO_6 має п'ять спільних вершин з октаедрами того ж двошарового блока.

Між блоками розташований міжблоковий шар поліедрів $(Eu,Dy)O_9$, який утримує блоки за допомогою зв'язків $-O-(Eu,Dy)-O-$. Вісім атомів кисню координаційного поліедра $(Eu,Dy)O_9$ (чотири O2 та чотири O3) належать до того самого блока, що й атоми (Eu,Dy) , а дев'ятий атом кисню O2 є спільним аніоном з октаедром ScO_6 суміжного перовськітоподібного блока (див. рис. 1, б). У поліедрі $(Eu,Dy)O_9$ чотири атоми O2 знаходяться значно далі (0,289—0,290 нм) від атомів (Eu,Dy) , ніж чотири атоми O3 (0,245—0,248 нм), тому (зважаючи на дуже короткий міжблоковий зв'язок $(Eu,Dy)-O_2$ (0,191—0,196 нм)) координаційне число атомів РЗЕ в поліедрі $(Eu,Dy)O_9$ можна розглядати як $1 + 4 + 4$.

У двошаровій ШПС обох модифікацій $SrEu_{1,75}Dy_{0,25}Sc_2O_7$ та $SrEu_{1,5}Dy_{0,5}Sc_2O_7$ (як і в ШПС $SrEu_2Sc_2O_7$ [9]) катіони стронцію розташовані всередині перовськітоподібного блока, а їх координаційний поліедр являє собою кубооктаедр SrO_{12} .

Зіставлення структурних параметрів обох модифікацій $SrEu_{1,75}Dy_{0,25}Sc_2O_7$, $SrEu_{1,5}Dy_{0,5}Sc_2O_7$ і незаміщеного скандату $SrEu_2Sc_2O_7$ [9] показало, що введення в А-позицію ШПС $SrEu_2Sc_2O_7$ менших, ніж атом Європію, атомів диспрозію зумовлює збільшення

SrEu _{1,5} Dy _{0,5} Sc ₂ O ₇								
Заповнення позиції	Ромбічна модифікація (пр.гр. Fmmm)				Тетрагональна модифікація (пр. гр. I4/mmm)			
	Позиція	X	Y	Z	Позиція	X	Y	Z
1	4b	0	0	0,5	2b	0	0	0,5
0,75	8i	0	0	0,3100(3)	4e	0	0	0,3089(3)
0,25	8i	0	0	0,3100(3)	4e	0	0	0,3089(3)
1	8i	0	0	0,1040(2)	4e	0	0	0,1050(2)
1	4a	0	0	0	2a	0	0	0
1	8i	0	0	0,213(2)	4e	0	0	0,213(3)
1	16j	0,25	0,25	0,120(3)	8g	0	0,5	0,119(2)
	a = 0,5720(3) b = 0,5700(3) c = 1,992(2) 2,32(3) · 10 ⁻²				a = 0,4033(2) c = 1,9935(1) 5,00(9) · 10 ⁻²			
	78 0,053							

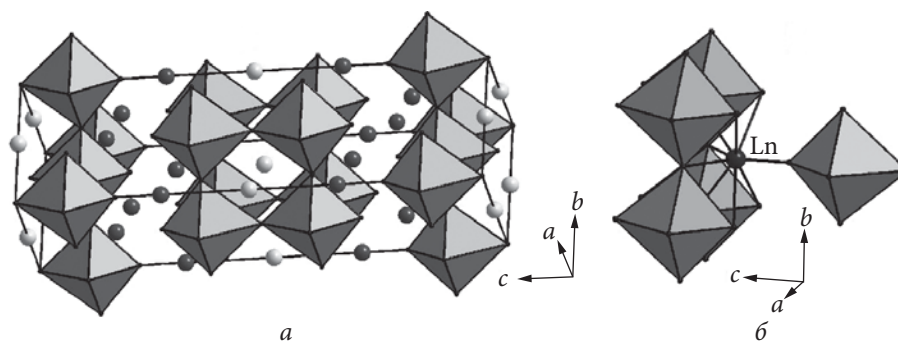


Рис. 1. Кристалічна структура ромбічної модифікації $\text{SrEu}_{1,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Sc}_2\text{O}_7$ у вигляді октаедрів ScO_6 та атомів Sr (світлі кружечки), Eu, Dy (темні кружечки) (а); будова міжблокової границі в ШПС тетрагональної модифікації $\text{SrEu}_{1,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Sc}_2\text{O}_7$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

Таблиця 2. Деякі міжатомні відстані і ступінь деформації (Δ) поліедрів MeO_n в ШПС $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$

Міжатомна відстань $\text{Me}-\text{O}$, ступінь деформації ΔMeO_n	$\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [9]	$\text{SrEu}_{1,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Sc}_2\text{O}_7$		$\text{SrEu}_{1,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Sc}_2\text{O}_7$	
	<i>Fm$\bar{3}$mm</i>	<i>Fm$\bar{3}$mm</i>	<i>I4/m$\bar{3}$mm</i>	<i>Fm$\bar{3}$mm</i>	<i>I4/m$\bar{3}$mm</i>
Поліедр SrO_{12}					
Середня відстань $\text{Sr}-\text{O}$, нм	0,303	0,303	0,303	0,304	0,302
$\Delta\text{SrO}_{12} \cdot 10^4$	16	17	15	18	16
Поліедр LnO_9					
Міжблокова відстань $\text{Ln}-\text{O}$, нм	0,201(2)	0,196(2)	0,195(1)	0,193(2)	0,191(2)
Середня відстань $\text{Ln}-\text{O}$, нм	0,260	0,259	0,261	0,259	0,260
$\Delta\text{LnO}_9 \cdot 10^4$	132	140	137	144	143
Поліедр ScO_6					
Середня відстань $\text{Sc}-\text{O}$, нм	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207
$\Delta\text{ScO}_6 \cdot 10^4$	5	6	5	4	4

Примітка. Ступінь деформації октаедрів MeO_n у кристалічній структурі розраховано за формулою $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$ (R_i — відстань $\text{Me}-\text{O}$, \bar{R} — середня відстань $\text{Me}-\text{O}$, n — координаційне число) [14].

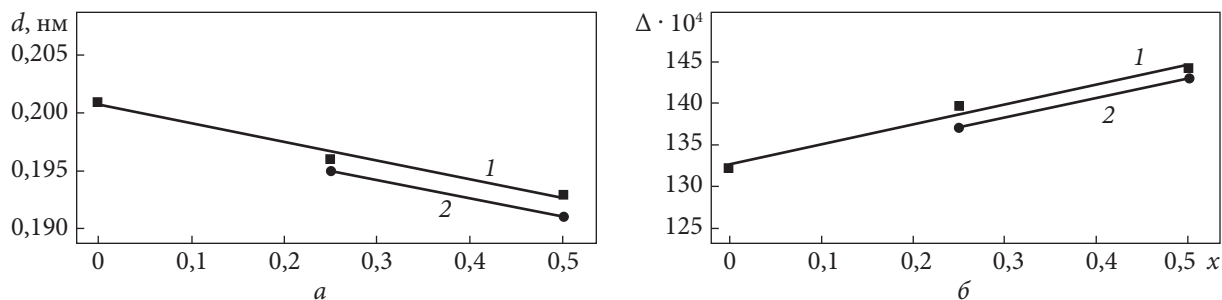


Рис. 2. Залежності довжини міжблокового зв'язку Ln—O (а) та ступеня деформації (Δ) міжблокових поліедрів LnO_9 (б) в ШПС $SrEu_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ від ступеня заміщення атомів Європію (x) (1 — ромбічна модифікація, 2 — тетрагональна модифікація)

Таблиця 3. Фрагмент розрахунку дифрактограми $SrEu_{1,75}Dy_{0,25}Sc_2O_7$ (CuK_α -випромінювання)

Дослід		Розрахунок					
		Ромбічна модифікація			Тетрагональна модифікація		
d, нм	I	d, нм	I	hkl	d, нм	I	hkl
0,3964	111	0,3959	56	111	0,3968	50	011
0,3457	143	0,3452	79	113	0,3459	69	013
0,3329	84	0,3323	45	006	0,3329	40	006
0,2864	403	0,2860	145	200	0,2863	266	110
		0,2852	143	020			
0,2844	1000	0,2838	446	115	0,2843	413	015
0,2752	60	0,2752	15	202	0,2752	28	112
		0,2742	14	022			
0,2495	52	0,2497	3	008	0,2497	3	008
0,2481		0,2481	15	204	0,2483	28	114
		0,2475	15	024			
0,2332	17	0,2328	1	117	0,2332	1	017
0,2169	131	0,2168	33	206	0,2170	63	116
		0,2164	33	026			
0,2023	319	0,2020	154	220	0,2024	147	020
0,1998	103	0,1994	46	0.0.10	0,1997	46	0.0.10
0,1982	13	0,1979	8	222	0,1984	8	022
0,1946	31	0,1942	12	119	0,1946	11	019
0,1881	59	0,1879	14	208	0,1882	26	118
		0,1877	14	028			
		0,1872	0	224	0,1876	0	024
0,1799	24	0,1801	6	311	0,1803	12	121
		0,1797	6	131			
0,1747	51	0,1745	9	313	0,1747	18	123
		0,1741	9	133			
0,1729	45	0,1726	22	226	0,1730	21	026

ступеня деформації міжблокових поліедрів LnO_9 (до $(143 \div 144) \cdot 10^{-4}$) і досить істотне скорочення довжини міжблокового зв'язку Ln—O_2 (до $0,191(2)—0,193(2)$ нм) (табл. 2, рис. 2).

Зазначимо, 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 $(\text{Eu,Dy)—O}_2$ ($0,191(2)—0,193(2)$ нм) і ступеня деформації поліедрів $(\text{Eu,Dy})\text{O}_9$ ($(143 \div 144) \cdot 10^{-4}$) близькі до таких для крайнього члена ряду двошарових скандатів стронцію—РЗЕ — $\text{SrTb}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (відповідно $0,191(3)$ нм та $149 \cdot 10^{-4}$ [9]).

Внаслідок зростання ступеня деформації поліедрів $(\text{Eu,Dy})\text{O}_9$ зі збільшенням ступеня заміщення атомів Європію збільшується напруженість у міжблоковому просторі ШПС $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$. Водночас 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 порогу ізовалентного заміщення атомів Європію призводить врешті 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).

Загалом сумарний вплив вищезазначених факторів спричиняє дестабілізацію та руйнацію ШПС і дає підстави для висновку, що саме ці фактори обмежують розмір області фаз з ШПС у 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 $\text{SrDy}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$.

Зіставлення особливостей будови ШПС $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ та $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ [10] показало аналогічний характер змін довжини міжблокових відстаней A—O та ступеня деформації міжблокових поліедрів ΔAO_9 зі збільшенням ступеня ізовалентного заміщення атомів РЗЕ. Слід відзначити, що 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 і не залежать від типу РЗЕ ($(143 \div 147) \cdot 10^{-4}$), а також близькі до ΔAO_9 для крайнього члена ряду двошарових скандатів стронцію—РЗЕ — $\text{SrTb}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($149 \cdot 10^{-4}$ [9]). Імовірно такий самий максимальний порядок величин ΔAO_9 слід очікувати і в решти твердих розчинів $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Sc}_2\text{O}_7$ з ШПС.

Як показано в [10], ізоморфне заміщення атомів лантану на атоми диспрозію 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 дає підстави для припущення, що власне ізоморфне заміщення не є основним фактором утворення двох модифікацій з ШПС у системі $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$. Вірогідним чинником появи тетрагональної модифікації $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ 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 за температур синтезу частково переходить у модифікацію з тетрагональною ШПС. Втім причина і механізм утворення тетрагональної модифікації $\text{SrEu}_{1,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Sc}_2\text{O}_7$ та $\text{SrEu}_{1,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Sc}_2\text{O}_7$ потребують окремого додаткового дослідження.

Висновки. Встановлено область існування фаз $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з ШПС ($0 \leq x \leq 0,5$). Показано, що ізовалентне заміщення атомів Європію на атоми диспрозію в ШПС $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ зумовлює утворення двох модифікацій $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з ромбічною та тетрагональною ШПС. Визначено будову ШПС обох модифікацій $\text{SrEu}_{1,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Sc}_2\text{O}_7$ та $\text{SrEu}_{1,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Sc}_2\text{O}_7$, характер впливу ізовалентного заміщення атомів на будову їх ШПС і структурні фактори, які обумовлюють руйнацію ШПС $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. 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>
2. Lichtenberg F., Herrnberge A., Wiedenmann K. Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type $A_n B_n O_{3n+2}$, $A'_{k-1} B'_k O_{3k+1}$ and $A_m B_{m-1} O_{3m}$. *Progr. Solid State Chem.* 2008. **36**, № 4. P. 253—387. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2008.10.001>
3. Ding P., Li W., Ding P., Li W., Zhao H., Wu C., Zhao L., Dong B., Wang S. Review on Ruddlesden—Popper perovskites as cathode for solid oxide fuel cells. *J. Phys. Mater.* 2021. **4**, № 2. 022002. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/abe392>
4. Xiao H., Liu P., Wang W., Ran R., Zhou W., Shao Z. Ruddlesden—Popper perovskite oxides for photocatalysis-based water splitting and wastewater treatment. *Energy Fuels.* 2020. **34**, № 8. P. 9208—9221. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02301>
5. He X., Ma W., Hong J., Ba R., Li J. Microwave dielectric properties of $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics with composite element doping of Nd and Al. *Mater. Chem. Phys.* 2022. **282**. 125961. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125961>
6. Kamimura S., Yamada H., Xu C.-N. 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. *Appl. Phys. Lett.* 2012. **101**, № 9. 091113. <https://doi.org/10.1063/1.4749807>
7. Kim I.-S., Kawaji H., Itoh M., Nakamura T. Structural and dielectric studies on the new series of layered compounds, strontium lanthanum scandium oxides. *Mater. 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)
8. Kim I.-S., Nakamura T., Itoh M. Humidity sensing effects of the layered oxides $\text{SrO} \cdot (\text{LaScO}_3)_n$ ($n = 1, 2, \infty$). *J. Ceram. Soc. Jap.* 1993. **101**, № 1175. P. 800—803. <https://doi.org/10.2109/jcersj.101.800>
9. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Краєвська Я.А., Чумак В.В. Синтез та визначення кристалічної структури шаруватих скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2009. № 3. С. 155—161.
10. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В., Наконечна О.І. Синтез та кристалічна структура ізовалентнозаміщених шаруватих скандатів $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2019. № 6. С. 228—235. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-228-235>
11. Titov Y., Belyavina N., Slobodyanik M., Nakonechna O., Strutynska N. Effect of strontium atoms substitution on the features of two-slab structure of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ scandates. *French-Ukrainian Journal of Chemistry.* 2021. **9**, № 1. P. 44—50. <https://doi.org/10.17721/fujcV9I1P44-50>
12. 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>
13. Elcombe M. M., Kisi E.H., Hawkins K.D., White T.J., Goodman P., Matheson S. Structure determinations for $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_{3.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and a refinement of $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Acta Cryst.* 1991. **B47**, № 3. P. 305—314. <https://doi.org/10.1107/S0108768190013416>
14. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976. **A32**. P. 751—767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
15. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В., Тимошенко М.В., Слива Т.Ю. Вплив заміщення атомів лантану на будову шаруватої структури індатів $\text{BaLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. № 5. С. 86—94. <https://doi.org/10.15407/dopovid2020.05.086>

Надійшла до редакції 22.10.2024

REFERENCES

- 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>
- Lichtenberg, F., Herrnerge, A. & Wiedenmann, K. (2008). Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type $A_n B_n O_{3n+2}$, $A'_{k-1} B'_k O_{3k+1}$ and $A'_m B'_{m-1} O_{3m}$. *Progr. Solid State Chem.*, 36, No. 4, pp. 253-387. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2008.10.001>
- Ding, P., Li, W., Li, W., Zhao, H., Wu, C., Zhao, L., Dong, B. & Wang, S. (2021). Review on Ruddlesden—Popper perovskites as cathode for solid oxide fuel cells. *J. Phys. Mater.*, 4, No. 2, 022002. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/abe392>
- Xiao, H., Liu, P., Wang, W., Ran, R., Zhou, W. & Shao, Z. (2020). Ruddlesden—Popper perovskite oxides for photocatalysis-based water splitting and wastewater treatment. *Energy Fuels*, 34, No. 8, pp. 9208-9221. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02301>
- He, X., Ma, W., Hong, J., Ba, R. & Li, J. (2022). Microwave dielectric properties of $Sr_3Ti_2O_7$ ceramics with composite element doping of Nd and Al. *Mater. Chem. Phys.*, 282, 125961. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125961>
- Kamimura, S., Yamada, H. & Xu, C.-N. (2012). 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. *Appl. Phys. Lett.*, 101, No. 9, 091113. <https://doi.org/10.1063/1.4749807>
- 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 $SrO \cdot (LaScO_3)_n$ ($n = 1, 2, \infty$). *J. Ceram. Soc. Jap.*, 101, No. 1175, pp. 800-803. <https://doi.org/10.2109/jcersj.101.800>
- Titov, Y. A., Belyavina, N. N., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S., Krayevska, Ya. A. & Chumak, V. V. (2009). Synthesis and determination of the crystal structure of layer scandates $SrLn_2Sc_2O_7$. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 3, pp. 155-161 (in Ukrainian).
- Titov, Y. O., Belyavina, N. M., Slobodyanik, M. S., Chumak, V. V. & Nakonechna, O. I. (2019). Synthesis and crystal structure of isovalently substituted slab $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ scandates. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, No. 6, pp. 228-235 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-228-235>
- Titov, Y., Belyavina, N., Slobodyanik, M., Nakonechna, O. & Strutynska, N. (2021). Effect of strontium atoms substitution on the features of two-slab structure of $Sr_{1-x}Ca_xLa_2Sc_2O_7$ scandates. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, 9, No. 1, pp. 44-50. <https://doi.org/10.17721/fujcV9I1P44-50>
- Dashevskiy, M., Boshko, O., Nakonechna, O. & Belyavina, N. (2017). Phase transformations in equiatomic Y—Cu powder mixture at mechanical milling. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 39, No. 4, pp. 541-552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>
- Elcombe, M. M., Kisi, E.H., Hawkins, K.D., White, T.J., Goodman, P. & Matheson, S. (1991). Structure determinations for $Ca_3Ti_2O_7$, $Ca_4Ti_3O_{10}$, $Ca_{3.6}Sr_{0.4}Ti_3O_{10}$ and a refinement of $Sr_3Ti_2O_7$. *Acta Cryst.*, B47, No. 3, pp. 305-314. <https://doi.org/10.1107/S0108768190013416>
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halogenides. *Acta Cryst.*, A32, pp. 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Slobodyanik, M. S., Chumak, V. V., Timoschenko, M. V. & Sliva, T. Yu. (2020). Effect of isovalent substitution of lanthanum atoms on the slab structure of $BaLa_{1-x}Nd_xInO_4$ indates. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 5, pp. 86-94 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.05.086>

Received 22.10.2024

Y.A. Titov¹, <https://orcid.org/0000-0001-9900-3751>

N.M. Belyavina¹, <https://orcid.org/0000-0001-7371-3608>

M.S. Slobodyanik¹, <https://orcid.org/0000-0003-2684-9806>

V.V. Chumak², <https://orcid.org/0000-0001-5892-3703>

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

²Zhytomyr Ivan Franko State University, Zhytomyr, Ukraine

E-mail: titov1952@ukr.net

EFFECT OF ISOVALENT SUBSTITUTION OF EUROPIUM WITH DYSPROSIUM ON THE SLAB STRUCTURE OF $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ SCANDATES

The dimensions of the phase region with a slab perovskite-like structure in the $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ system were determined: $0 \leq x \leq 0.5$ and the crystal structure of the $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ phases with $x = 0.25$ and 0.5 was determined using a program based on Rietveld algorithms for multiphase samples. It was established that $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ samples with $x = 0.25$ and 0.5 contain two polymorphic modifications with a slab perovskite-like structure: a modification with rhombic syngonia (sp. group *Fmmm*) and modification with tetragonal syngonia (sp. group *I4/mmm*). The basis of the slab structure of both modifications of $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ are two-dimensional perovskite-like blocks with a thickness of two slabs of deformed ScO_6 octahedra, which connected by vertices. A slab of $(\text{Eu,Dy})\text{O}_9$ polyhedra is located between the blocks and the blocks are connected to each other by bonds $-\text{O}-(\text{Eu,Dy})-\text{O}-$. It was established that the increase in the content of dysprosium atoms in $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ leads to an increase in the degree of deformation of LnO_9 interblock polyhedra and a decrease in the $\text{Ln}-\text{O}_2$ interblock distance. This transformation of the structure destabilizes the interblock space and is one of the main factors in the destruction of the slab perovskite-like structure of $\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ phases at $x > 0.5$ and leads to the impossibility of $\text{SrDy}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ scandate existence.

Keywords: compounds of $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ type, slab perovskite-like structure, X-ray powder diffractometry, isomorphism.