

14. Киливник К.Є., Островська Х.В., Рибальченко Т.В. та ін. // Фізiol. журн. -2007. -Вип. 53, № 2. -С. 48—54.
15. Хмарская Л.А., Киливник К.Е., Ксенжеск О.С. // Биофизика. -2009. -54, № 2. -С. 242—248.
16. Омельченко А.М., Бовыкин Б.А., Школа О.И. и др. // Вестн. АМН СССР. -1990. -№ 8. -С. 27—29.
17. Cheng Andrew T.A., Howald Reed A. // Inorg. chem. -1968. -7, № 10. -P. 2100—2105.
18. Aditya Sunanda // J. Inorg. and Nucl. Chem. -1967. -29, № 8. -P. 1901—1906.
19. Хмарская Л.А., Штеменко А.В. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 1. -С. 19—23.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

Поступила 27.11.2009

УДК 546.42'65'631

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

ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМІВ УТВОРЕННЯ ШАРУВАТИХ СКАНДАТИВ $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ ІЗ СИСТЕМ СУМІСНОЗАКРИСТАЛІЗОВАНИХ НІТРАТИВ

Визначено особливості багатостадійних механізмів утворення шаруватих скандатів SrLnScO_4 та $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$) із систем суміснозакристалізованих нітратів, які включають стадії утворення, твердофазної взаємодії або структурної перебудови проміжних кристалічних продуктів. Встановлено, що послідовність фазових перетворень при синтезі скандатів $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{Ln} = \text{La}—\text{Eu}$) визначається їх складом та особливостями будови (спосіб розподілу катіонів Sr^{2+} та Ln^{3+} , товщина перовскітоподібних блоків) їх структури.

ВСТУП. Сполуки та фази сімейства Руддлесдена–Поппера із шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) є одним із найбільш перспективних класів оксидних матеріалів завдяки притаманному їм унікальному комплексу електрофізичних, каталітичних та оптичних властивостей [1—6].

Першим етапом розробки технології одержання оксидних матеріалів є експериментальне дослідження 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.

Шаруваті скандати $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ (n — число шарів октаєдрів ScO_6 у перовскітоподібному блоці) належать до найменш вивчених представників сімейства Руддлесдена–Поппера. Детальному вивченню механізмів їх утворення присвячена лише одна робота [7], в якій досліджені процеси фазоутворення при синтезі лантанвмісних скандатів SrLaScO_4 та $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із систем суміснозакристалізованих нітратів (СЗН) та сумісносаджених гідроксидоксалатів (СОГО).

Мета даної роботи — дослідження послідо-

вності фазових перетворень при синтезі SrLnScO_4 та $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$) із систем СЗН та порівняльний аналіз механізмів утворення представників гомологічних рядів скандатів $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ із різнотовщинною ($n = 1$ і 2) ШПС.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Послідовність фазових перетворень при одержанні скандатів $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$) визначали шляхом сумісної кристалізації (упарювання при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів нітратів Sr, PЗЕ та Sc ($\text{Sr} : \text{Ln} : \text{Sc} = 1:n:n$) з наступною термообробкою одержаної шихти СЗН на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів азоту. Отримані таким чином продукти запресовували в диски і піддавали послідовному ізотермічному (крок 100 К, $\tau = 2$ год) прожарюванню з перетиранням та перепресовкою зразків після кожної стадії термообробки. Як вихідні у роботі використані нітрати Sr, Nd, Eu та Sc марок х.ч. Рентгенографічне дослідження зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр, швидкість зйомки 1 град/хв).

Результати рентгенографічного дослідження послідовно термооброблених в інтервалі темпера-

© Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.В. Чумак, 2010

Т а б л и ц я 1

Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної (крок 100 К, $\tau = 2$ год) термообробки шихти СЗН із співвідношеннями Sr : Ln : Sc = 1:1:1 та періоди кристалічної ґратки утворених фаз

T, К	Фазовий склад* і періоди кристалічної ґратки, нм
Ln = Nd	
870	Перовскіт (ПС) ($a = 0.4058(9)$) + фаза на основі C-Nd ₂ O ₃ ($a = 1.101(2)$) + SrCO ₃ **
970	ПС ($a = 0.404(1)$) + фаза на основі C-Nd ₂ O ₃ ($a = 1.1001(5)$) + SrCO ₃ **
1070	ПС ($a = 0.4037(2)$) + фаза на основі C-Nd ₂ O ₃ ($a = 1.1015(7)$) + SrCO ₃ **
1170	ПС ($a = 0.4042(2)$) + домішки фази на основі A-Nd ₂ O ₃ ($a = 0.3820(3)$, $c = 0.601(1)$) та SrCO ₃ **
1270	SrNd _{1-z} ScO _{4-1.5z} ($a = 0.5725(3)$, $c = 1.2282(8)$) + сліди фази на основі A-Nd ₂ O ₃ ($a = 0.3822(2)$, $c = 0.5991(4)$)
1370	SrNd _{1-z} ScO _{4-1.5z} ($a = 0.5724(5)$, $c = 1.228(1)$) + сліди фази на основі A-Nd ₂ O ₃ ($a = 0.3829(3)$, $c = 0.5993(7)$)
1470	SrNd _{1-z} ScO _{4-1.5z} ($a = 0.5738(3)$, $c = 1.2267(9)$) + сліди фази на основі A-Nd ₂ O ₃ ($a = 0.3833(3)$, $c = 0.602(1)$)
1570	SrNdScO ₄ ($a = 0.5742(3)$, $c = 1.2279(5)$)
Ln = Eu	
870	Фаза на основі С-модифікації Eu ₂ O ₃ ($a = 1.080(1)$) + SrCO ₃ ** + ПС ($a = 0.401(1)$)
970	Фаза на основі С-модифікації Eu ₂ O ₃ ($a = 1.0797(5)$) + SrCO ₃ ** + ПС ($a = 0.400(1)$)
1070	Фаза на основі С-модифікації Eu ₂ O ₃ ($a = 1.0794(6)$) + SrCO ₃ ** + ПС ($a = 0.401(1)$)
1170	Фаза на основі С-модифікації Eu ₂ O ₃ ($a = 1.0792(4)$) + ПС ($a = 0.401(1)$) + SrCO ₃ **
1270	ПС ($a = 0.400(1)$) + сліди фази на основі С-модифікації Eu ₂ O ₃ ($a = 1.077(1)$)
1370	ПС ($a = 0.4031(1)$)
1470	SrEuScO ₄ ($a = 0.5721(3)$, $c = 1.2292(6)$)
1570	SrEuScO ₄ ($a = 0.5720(2)$, $c = 1.2290(4)$)

* Тут і в табл. 2 на першому місці вказана основна фаза, інші — в порядку зменшення їх вмісту; ** карбонізований на повітрі SrO.

тур 870—1670 К зразків СЗН Sr, Ln (Ln = Nd, Eu) і Sc наведені в табл. 1 і 2. Враховуючи дуже слабку ($a_p/b_p < 1.01$) орторомбічну деформацію ШПС SrLn_mSc_nO_{3m+1} [5, 6, 8, 9], індексування відбиттів індивідуальних сполук SrLnScO₄ (Ln = Nd, Eu), а також відбиттів фаз на основі SrLn₂Sc₂O₇ (Ln = Nd, Eu) у багатофазних зразках, проведено нами у тетрагональній сингонії з $a_T = (a_p + b_p)/2$.

На підставі даних табл. 1 і 2, а також враховуючи співвідношення елементів у вихідній шихті та особливості заповнення кристалографічних позицій у структурах перовскіту та ШПС, визначено

послідовності утворення SrLnScO₄ та SrLn₂Sc₂O₇ (Ln = Nd, Eu) із шихти СЗН, із співвідношенням Sr : Nd : Sc = 1:1:1 (схема 1), Sr : Eu : Sc = 1:1:1 (схема 2), Sr : Nd : Sc = 1:2:2 (схема 3), Sr : Eu : Sc = 1:2:2 (схема 4).

Одержані в цій роботі та в роботі [7] результати показали, що формування різновісничної ШПС шаруватих скандатів (Ln = La, Nd, Eu) із систем СЗН та СОГО відбувається лише за багато стадійними механізмами, які включають стадії утворення, твердофазної взаємодії або структурної перебудови проміжних кристалічних продуктів.

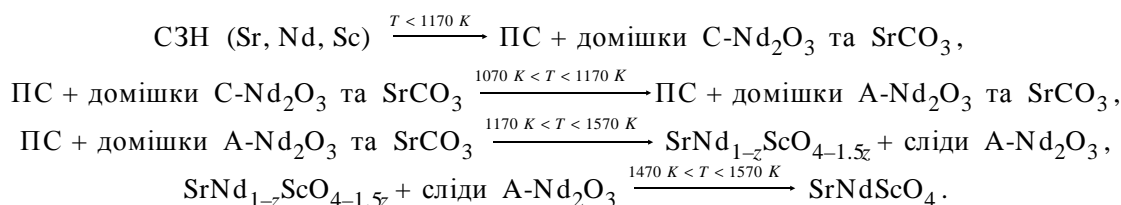


Схема 1.

Т а б л и ц я 2

Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної (крок 100 К, $\tau = 2$ год) термообробки шихти СЗН із співвідношеннями Sr : Ln : Sc = 1:2:2 та періоди кристалічної ґратки утворених фаз

T, K	Фазовий склад* і періоди кристалічної ґратки, нм
Ln = Nd	
870	Фаза на основі С-модифікації Nd_2O_3 ($a = 1.1036(9)$) + ПС ($a = 0.4006(8)$) + $SrCO_3^{**}$
970	Фаза на основі С-модифікації Nd_2O_3 ($a = 1.1022(3)$) + ПС ($a = 0.4016(8)$) + $SrCO_3^{**}$
1070	Фаза на основі С-модифікації Nd_2O_3 ($a = 1.1018(9)$) + ПС ($a = 0.4016(5)$) + $SrCO_3^{**}$
1170	Фаза на основі А-модифікації Nd_2O_3 ($a = 0.3821(1)$, $c = 0.5987(3)$) + ПС ($a = 0.4035(2)$) + фаза на основі $SrNd_2Sc_2O_7$ ($a = 0.5706(6)$, $c = 2.020(4)$)
1270	Фаза на основі $SrNd_2Sc_2O_7$ ($a = 0.5719(4)$, $c = 2.018(2)$) + ПС ($a = 0.4023(2)$) + фаза на основі А-модифікації Nd_2O_3 ($a = 0.3822(1)$, $c = 0.5985(3)$)
1370	Фаза на основі $SrNd_2Sc_2O_7$ ($a = 0.5721(5)$, $c = 2.013(2)$) + ПС ($a = 0.4029(4)$) + фаза на основі А-модифікації Nd_2O_3 ($a = 0.3817(4)$, $c = 0.599(2)$)
1470	Фаза на основі $SrNd_2Sc_2O_7$ ($a = 0.5732(2)$, $c = 2.019(1)$) + домішка ПС ($a = 0.404(2)$) + домішка фази на основі А-модифікації Nd_2O_3 ($a = 0.3831(2)$, $c = 0.5994(5)$)
1570	$SrNd_2Sc_2O_7$ ($a = 0.5747(2)$, $b = 0.5721(2)$, $c = 2.0186(5)$)
Ln = Eu	
870	Фаза на основі С-модифікації Eu_2O_3 ($a = 1.0820(7)$) + $SrCO_3^{**}$ + ПС ($a = 0.401(1)$)
970	Фаза на основі С-модифікації Eu_2O_3 ($a = 1.0817(8)$) + $SrCO_3^{**}$ + ПС ($a = 0.401(1)$)
1070	Фаза на основі С-модифікації Eu_2O_3 ($a = 1.0797(6)$) + $SrCO_3^{**}$ + ПС ($a = 0.401(1)$)
1170	Фаза на основі С-модифікації Eu_2O_3 ($a = 1.0807(9)$) + ПС ($a = 0.401(1)$) + $SrCO_3^{**}$
1270	ПС ($a = 0.401(1)$) + фаза на основі С-модифікації Eu_2O_3 ($a = 1.0822(9)$) + сліди фази на основі $SrEu_2Sc_2O_7$
1370	ПС ($a = 0.4010(2)$) + фаза на основі $SrEu_2Sc_2O_7$ ($a = 0.5705(2)$, $c = 1.998(1)$) + фаза на основі С-модифікації Eu_2O_3 ($a = 1,083(1)$)
1470	$SrEu_2Sc_2O_7$ ($a = 0.5725(3)$, $b = 0.5721(3)$, $c = 1.999(2)$)
1570	$SrEu_2Sc_2O_7$ ($a = 0.5724(3)$, $b = 0.5720(2)$, $c = 1.998(1)$)

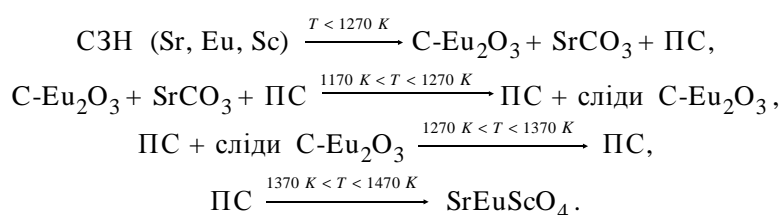


Схема 2.

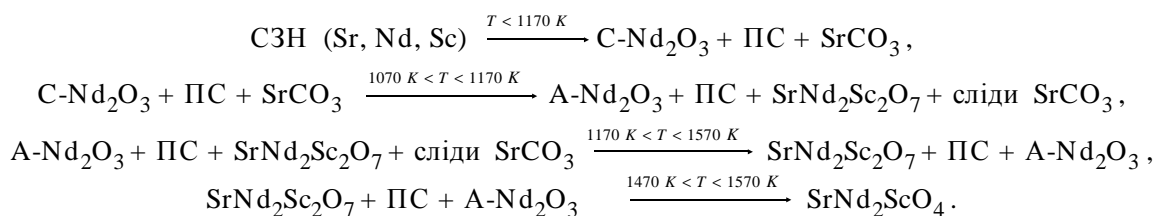


Схема 3.

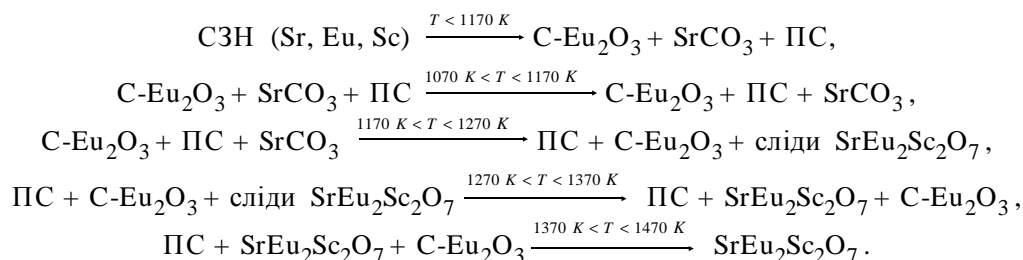


Схема 4.

При синтезі як одно-, так і двошарових скандатів (Ln = La, Nd, Eu) якісний фазовий склад первинних кристалічних продуктів термообробки шихти СЗН не залежить від типу атома РЗЕ і складається із фази зі структурою кубічного перовскіту (кількісний вміст якої зростає із збільшенням температури термообробки) та непрореагованих Ln₂O₃ та SrO. Співставлення наперед заданого в шихті співвідношення Sr, Ln і Sc з якісним і кількісним складом первинних кристалічних продуктів термообробки дає підстави для висновку, що склад перовскітної фази відповідає загальній формулі (Ln_xSr_y)Sc_{3-δ}. Відсутність на дифрактограмах цієї дефектної перовскітної 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 кисневооктаедричного каркасу. Досить велика кількість дефектів по Шотткі викликає значну напруженість дефектної перовскітної структури фази складу (Ln_xSr_y)Sc_{3-δ} (Ln = La, Nd, Eu) і обумовлює її термічну нестійкість та, відповідно, високу реакційну здатність при T > (1070—1170) К (табл. 1, 2).

Утворення первинної фази не із ШПС, а зі структурою перовскіту при одержанні вже навіть найпростіших одношарових сполук SrLnScO₄ обумовлено, очевидно, труднощами безпосереднього формування при низьких температурах складної високоупорядкованої ШПС із систем СОГО та СЗН з початковим статистичним розподілом атомів металів.

Послідовність утворення одношарових SrLnScO₄ (Ln = La [7], Nd, Eu) із шихти СЗН зі співвідношеннями Sr : Ln : Sc = 1:1:1 має досить складний характер, при цьому характер фазових перетворень при підвищенні температури термообробки первинних кристалічних продуктів визначається типом атома РЗЕ і у випадку Ln = La, Nd відрізняється від такого при Ln = Eu. Так, термообробка первинних La- [7] та Nd-вмісних криста-

лічних продуктів приводить до впорядкування дефектів у структурі перовскітної фази (Ln_xSr_y)Sc_{3-δ} із розбивкою структури перовскіту на одношарові перовскітоподібні блоки, результатом чого є утворення фази SrLn_{1-z}ScO_{4-1.5z} з одношаровою ШПС, яка містить незначне число вакансій (схема 1). 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 К < T < 1570 К) температурний інтервал існування одношарових SrLn_{1-z}ScO_{4-1.5z} (Ln = La, Nd). Утворення бездефектних SrLnScO₄ (Ln = La, Nd) відбувається в інтервалі температур 1470—1570 К при твердофазній взаємодії SrLn_{1-z}ScO_{4-1.5z} із слідовими кількостями непрореагованого Ln₂O₃ шляхом заповнення атомами РЗЕ та кисню відповідно катіонних та аніонних вакансій у дефектній одношаровій ШПС SrLn_{1-z}ScO_{4-1.5z} (схема 1).

На відміну від La-, Nd-вмісних зразків, результатом термообробки первинних Eu-вмісних кристалічних продуктів при 1270 < T < 1370 К є утворення фази не із ШПС, а фази зі структурою кубічного дефектного перовскіту (табл. 1). Однофазність зразків, вихідне співвідношення елементів та закономірності заповнення катіонних позицій у структурі ПС дають підстави для висновку про часткове входження атомів Європію у В-позицію структури ПС, в результаті чого склад цієї фази буде близький до формули (Sr_{2/3}Eu_{1/3})(Sc_{2/3}Eu_{1/3})O_{2.67}. Наявність аніонних дефектів обумовлює напруженість і термічну нестабільність дефектної перовскітної структури фази (Sr_{2/3}Eu_{1/3})(Sc_{2/3}Eu_{1/3})O_{2.67}. Внаслідок цього в інтервалі температур 1370 < T < 1470 К відбувається впорядкування кисневих дефектів та атомів Європію із розбивкою тривимірної структури перовскіту (Sr_{2/3}Eu_{1/3})(Sc_{2/3}Eu_{1/3})O_{2.67} на двовимірні одношарові перовскітоподібні блоки, які розділені один від одного міжблочними шарами з поліедрів (Sr,Eu)O₉. Результатом такої трансформації структури дефек-

тного перовскіту $(\text{Sr}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})(\text{Sc}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})\text{O}_{2.67}$ є утворення SrEuScO_4 із одношаровою ШПС.

Характер фазових перетворень первинних кристалічних продуктів при синтезі двошарових скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ також (як і у випадку одношарових SrLnScO_4) залежить від типу атома РЗЕ і для La-вмісних зразків [7] відрізняється від такого для Nd- та Eu-вмісних зразків.

Термообробка первинних La-вмісних кристалічних продуктів $(\text{Ln}_x\text{Sr}_y)\text{Sc}_{3-8}$, La_2O_3 і SrO приводить спочатку до утворення еквімолярної суміші одношарового SrLaScO_4 і перовскіту LaScO_3 , а утворення двошарового $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ відбувається при $T > 1470$ К в результаті твердофазної взаємодії між SrLaScO_4 і LaScO_3 [7].

На відміну від La-вмісних зразків утворення двошарових $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$) відбувається в результаті безпосередньої твердофазної взаємодії первинних кристалічних продуктів $(\text{Ln}_x\text{Sr}_y)\text{ScO}_{3-8} + \text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{SrO}$ без утворення проміжної одношарової сполуки SrLnScO_4 . (табл. 2, схеми 3, 4). Ця взаємодія має ступінчатий характер: в першу чергу зв'язується SrO , а лише потім Ln_2O_3 . Слід відзначити набагато (на 300—400 К) меншу температуру початку утворення та значно ширший температурний інтервал між початком та завершенням утворення як $\text{SrNd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($1070 < T < 1570$ К), так і $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($1170 < T < 1470$ К) (схеми 3, 4) у порівнянні з такими величинами для $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($1470 < T < 1570$ К) [7]. Причина цього полягає, очевидно, у різних способах формування двошарової ШПС цих скандатів.

Порівняльний аналіз наведених вище даних дозволив вирізнити наступні способи формування ШПС сполук $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$.

Одношарові SrLnScO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$). Вхідження “надлишкових” оксидів SrO та Ln_2O_3 у структуру дефектного перовскіту шляхом їх твердофазної дифузійної взаємодії з $(\text{Ln}_x\text{Sr}_y)\text{Sc}_{3-8}$, в результаті чого відбувається поділ тривимірної структури перовскіту на двовимірні блоки товщиною в один шар з'єднаних вершинами октаєдрів ScO_6 , між якими розташований міжблочний шар полієдрів $(\text{Sr}, \text{Ln})\text{O}_9$.

Одношаровий SrEuScO_4 . Перебудова структури сформованого при низьких температурах однофазного дефектного перовскіту $(\text{Sr}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})(\text{Sc}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})\text{O}_{2.67}$ в одношарову ШПС шляхом упорядкування катіонів та кисневих дефектів.

Двошаровий $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$. Формування на початковому етапі більш простої одношарової ШПС

SrLaScO_4 та наступне “дорощування” другою шару октаєдрів ScO_6 в одношаровій ШПС SrLaScO_4 перовскітом LaScO_3 з утворенням двошарового $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$.

Двошарові $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$). Вхідження “надлишкового” оксиду Ln_2O_3 у структуру дефектного перовскіту шляхом його твердофазної дифузійної взаємодії з $(\text{Ln}_x\text{A}_y)\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3-8}$ із поділом тривимірної структури перовскіту на двовимірні блоки товщиною в два шари з'єднаних вершинами октаєдрів $\text{B}^{\text{III}}\text{O}_6$, між якими розташований міжблочний шар полієдрів LnO_9 .

Слід відзначити, що з наведених вище способів формування ШПС сполук $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ досі був відомий лише третій спосіб, за яким відбувається формування двошарової ШПС алюмінатів $\text{SrLn}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}—\text{Sm}$) та феритів $\text{SrLn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ [10, 11]. Решту способів формування ШПС сполук типу $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ встановлено вперше.

Зафіксована нами відмінність у механізмах синтезу La-, Nd-вмісних та Eu-вмісних одношарових скандатів SrLnScO_4 обумовлена, очевидно, поступовим зменшенням розмірів атомів у 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 кисневооктаєдричні позиції Sc-вмісного перовскіту з утворенням фази $(\text{Sr}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})(\text{Sc}_{2/3}\text{Eu}_{1/3})\text{O}_{2.67}$.

Досить цікаві кореляції, які спостерігаються при співставленні особливостей будови сполук $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ з механізмами їх формування, свідчать про вплив будови їх ШПС на механізм формування цих сполук. Зокрема, однією з основних причин відмінностей у механізмах формування двошарової ШПС сполук $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ може бути різний характер розподілу різнотипних катіонів Sr^{2+} та Ln^{3+} по двох можливих позиціях для катіонів типу А в двошаровій ШПС $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$.

Так, спосіб розподілу катіонів Sr^{2+} та La^{3+} між внутрішньоблочними кубооктаєдрами AO_{12} та міжблочними поліедрями AO_9 у двошаровій ШПС скандату $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ є найбільш статистичним серед скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [8] і досить близький до повністю статистичного розподілу катіонів Sr^{2+} та La^{3+} у міжблочних поліедрах AO_9 одношарової ШПС SrLaScO_4 [5, 6]. Подібність способів розподілу катіонів Sr^{2+} та La^{3+} по А-позиціям ШПС $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ і SrLaScO_4 не буде створювати утруднень утворенню двошарової ШПС $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із одношарової ШПС SrLaScO_4 за

таким рівнянням:



В той же час спосіб розподілу катіонів Sr^{2+} та Ln^{3+} між внутрішньоблочними кубооктаедрами AO_{12} та міжблочними поліедрами AO_9 в ШПС решти двошарових скандатів (майже впорядкований для $\text{SrNd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ і повністю впорядкований для $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [8]) суттєво відрізняється від статистичного розподілу цих катіонів в одношаровій ШПС сполук SrLnScO_4 ($\text{Ln} = \text{La—Eu}$) [5, 6, 9]. Очевидно, необхідність суттєвого перерозподілу (впорядкування) катіонів Sr^{2+} та Ln^{3+} при утворенні двошарової ШПС скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Eu}$) із одношарової ШПС SrLnScO_4 перешкоджає реалізації такого шляху синтезу $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Eu}$) і є причиною відмінності механізму їх формування від механізму формування $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$.

ВИСНОВКИ. Таким чином, аналіз одержаних у цій роботі та раніше відомих даних вперше дозволив визначити основні типи фазових перетворень при синтезі одно- і двошарових скандатів $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ із систем суміснозакристалізованих нітратів. Встановлено, що характер фазових перетворень вихідної шихти СЗН (утворення, твердофазна взаємодія або структурна перебудова проміжних кристалічних продуктів) при синтезі скандатів $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ визначається їх складом та особливостями будови (спосіб розподілу катіонів Sr^{2+} та Ln^{3+} , товщина перовскітоподібних блоків) їх ШПС.

РЕЗЮМЕ. Определены особенности многостадийных механизмов образования слоистых скандатов SrLnScO_4 и $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Eu}$) из систем совместнокристаллизованных нитратов, включающих стадии образования, твердофазного взаимодействия или структурной перестройки промежуточных кристаллических продуктов. Установлено, что последовательность фаз-

вых превращений при синтезе скандатов $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{Ln} = \text{La—Eu}$) определяется их составом и особенностями строения (способ распределения катионов Sr^{2+} и Ln^{3+} , толщина перовскитоподобных блоков) их структуры.

SUMMARY. The peculiarities of multi-stage mechanism formation of layered scandates SrLnScO_4 and $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Eu}$) from the systems of co-crystallized nitrates, including stages of formation, solid-phase interaction or structural reorganization of intermediate crystalline product, have been determined. It has been established, that sequences of phase transformations at synthesis of scandates $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{Ln} = \text{La—Eu}$) are determined by their composition and by the peculiarities of construction (a way of distribution of Sr^{2+} and Ln^{3+} cations, thickness of perovskite-like blocks) of their structures.

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
2. Schaak R.E., Mallouk T.E. // Chem. Mater. -2002. -14, № 4. -P. 1455—1471.
3. Rao C.N.R., Raveau B. Transition metal oxides: structure, properties and synthesis of ceramic oxides. -New York; Chichester; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH, 1998.
4. Kim I.-S., Nakamura T., Itoh M. // J. Ceram. Soc. Japan. International ed. -1993. -101, № 7. -P. 779—782.
5. Kim I.-S., Kawaji H., Itoh M., Nakamura T. // Mater. Res. Bull. - 1992. -27, № 10. -P. 1193—1203.
6. Patel R., Simon C., Weller T. // J. Sol. St. Chem. -2007. -180, № 1. -P. 349—359.
7. Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Краєвська Я.А., Чумаков В.В. // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 9. -С. 34—39.
8. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. та ін. // Доп. НАН України. -2009. -№ 3. -С. 155—161.
9. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. та ін. // Там же. -2009. -№ 4. -С. 158—163.
10. Зверева И.А. Дис. ... докт. хим. наук: 02.00.01. - Санкт-Петербург, 2005.
11. Тугова Е.А., Попова В.Ф., Зверева И.А., Гусаров В.В. // Журн. общ. химии. -2007. -77, № 6. -С. 887—889.