

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.03.078>

УДК 548.312.3

**Ю.О. Тітов**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-9900-3751>

**Н.М. Білявина**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-7371-3608>

**В.В. Чумак**<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-5892-3703>

<sup>1</sup> Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

<sup>2</sup> Житомирський державний університет ім. Івана Франка

E-mail: tit@univ.kiev.ua

## Особливості будови міжблокової границі в двошаровій структурі сполук типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ ( $A^{II} = Sr, Ba, Ln, B^{III} = Al, Fe, Sc, In$ )

*Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником*

Визначені межі існування і встановлені особливості будови шаруваті перовськітоподібної структури (ШПС) фаз систем  $BaLa_{2-x}Sm_xIn_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 1,8$ ) та  $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 1,8$ ). Значення факторів недостовірності  $R_B$  лежать у інтервалі  $0,037-0,057$  для  $BaLa_{2-x}Sm_xIn_2O_7$  та  $0,032-0,057$  для  $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ . Аналіз особливостей будови ШПС сполук і фаз типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  ( $A^{II} = Sr, Ba, B^{III} = Al, Fe, Sc, In$ ) виявив взаємозв'язки між їх складом та будовою міжблокової границі ШПС. Зменшення розміру атомів РЗЕ у рядах сполук і фаз типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  ( $A^{II} = Sr, Ba$ ) спричиняє поступове зменшення довжини міжблокової відстані ( $A^{II}, Ln$ )—O та послідовне збільшення ступеня деформації міжблокових поліедрів ( $A^{II}, Ln$ )O<sub>9</sub>. У рядах сполук  $SrLn_2B_2^{III}O_7$  ( $B^{III} = Al, Sc$ ) зменшення розміру атомів РЗЕ призводить до поступової зміни характеру розподілу атомів Sr та РЗЕ в їх ШПС: від частково упорядкованого ( $Ln = La$ ) із переважною локалізацією атомів Sr у внутрішньоблокових поліедрах AO<sub>12</sub> до повністю упорядкованого ( $Ln = Eu, Gd, Tb, B^{III} = Sc$ ) або майже повністю упорядкованого ( $Ln = Ho, B^{III} = Al$ ) з локалізацією атомів Sr лише у поліедрах AO<sub>12</sub>, а менших за розмірами атомів РЗЕ — лише в міжблокових поліедрах LnO<sub>9</sub>. У рядах сполук і фаз типу  $BaLn_2B_2^{III}O_7$  має місце повністю упорядковане розміщення великих атомів Ba у внутрішньоблокових поліедрах AO<sub>12</sub> їх ШПС, а атомів РЗЕ — лише в міжблокових поліедрах AO<sub>9</sub>. Виявлено, що в аналогічних за елементним складом сполуках типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  товщина перовськітоподібного блока зумовлює істотне (в 2–6 разів) збільшення ступеня деформації поліедрів AO<sub>9</sub> та зменшення довжини міжблокового зв'язку A—O. Аналіз одержаних даних показав, що величини ступеня деформації міжблокових поліедрів ( $A^{II}, Ln$ )O<sub>9</sub> та довжини міжблокового зв'язку ( $A^{II}, Ln$ )—O є одними із основних факторів, які визначають стабільність двошарових сполук типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ .

**Ключові слова:** сполуки  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  типу, шарувата перовськітоподібна структура, міжблокові відстані, деформація поліедрів.

Цитування: Тітов Ю.О., Білявина Н.М., Чумак В.В. Особливості будови міжблокової границі в двошаровій структурі сполук типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  ( $A^{II} = Sr, Ba, Ln, B^{III} = Al, Fe, Sc, In$ ). *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2021. № 3. С. 78–85. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.03.078>

Представники сімейства оксидних сполук загального складу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  з шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) мають широкий спектр фізико-хімічних властивостей (значний магнітоопір, діелектричні та резистивні властивості, іонна провідність, люмінесцентні властивості, фотокаталітична активність, іонообмінні властивості та ін.), які значною мірою обумовлені особливостями будови їх ШПС [1, 2].

Основними структурними одиницями ШПС сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  є двовимірні перовськітоподібні блоки завтовшки в  $n$  з'єднаних вершинами октаєдрів  $BO_6$ . Зв'язки типу В—О—В між зовнішньоблочними октаєдрами сусідніх блоків у ШПС  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  відсутні. “Зшивка” блоків здійснюється за допомогою шару сильно деформованих зовнішньоблочних полієдрів  $AO_9$ , який їх з'єднує через зв'язки —В—О—А—О—В—. Із дев'яти атомів оксигену цього кубооктаєдра вісім належать до одного блока, а один — до сусіднього блока.

Цілеспрямований пошук і синтез нових сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  неможливий без з'ясування чинників, які впливають на можливість їх утворення та існування, тому це питання потребує остаточного вирішення.

Аналіз будови ШПС сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  показав, що найбільш деформованою частиною їх ШПС є міжблоковий простір, а саме — розташовані на межі блоків полієдри  $AO_9$ . Менш деформованими є полієдри  $AO_{12}$ , які розташовані в центральній частині блоків, де відхилення від структури перовськіту мінімальне, а найменш деформованими в ШПС сполук цього типу є октаєдри  $BO_6$ . Це давало підстави для припущення, що саме особливості будови міжблокової границі є одним із основних факторів, які визначають можливість утворення сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  і впливають на стабільність їх ШПС.

Мета даної роботи — встановлення впливу складу на будову міжблокової границі ШПС для двошарових представників сімейства сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  складу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ .

Об'єктами дослідження були морфотропні ряди відомих ізоформульних сполук складу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ , будову двошарової ШПС яких на даний час достатньо надійно встановлено, а саме:  $SrLn_2Al_2O_7$  [3],  $SrLn_2Fe_2O_7$  [4],  $SrLn_2Sc_2O_7$  [5],  $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  [6],  $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$  [7],  $BaLn_2Fe_2O_7$  [8],  $BaLa_2Sc_2O_7$  [9],  $BaLn_2In_2O_7$  [10], а також вперше синтезовані нами  $BaLa_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ ,  $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ .

Тверді розчини складу  $BaLa_{2-x}Sm_xIn_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 1,8$ ) та  $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 1,8$ ) синтезовані термообробкою спільно закристалізованих солей як описано в [10]. Дифрактограми полікристалічних зразків  $BaLa_{2-x}Sm_xIn_2O_7$  та  $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$  записано на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 у дискретному режимі (крок сканування  $0,02^\circ$ , експозиція в точці 7 с, інтервал кутів  $2\theta = 20-75^\circ$ ) на мідному фільтрованому (дуговий графітовий монохроматор перед лічильником)  $CuK_\alpha$ -випромінюванні. Кристалічна структура одержаних зразків визначена методом Рітвельда. Первинну обробку дифракційних спектрів і структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу як описано в [11]. Значення факторів недостовірності  $R_B$  знаходилися в межах  $0,037-0,057$  для  $BaLa_{2-x}Sm_xIn_2O_7$  та  $0,032-0,057$  для  $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ . Уточнений шляхом розрахунку структури склад цих ізовалентнозаміщених індатів у межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

Аналіз розмірних параметрів атомів типів А ( $A^{II}$ , Ln) і В у двошаровій ШПС сполук і фаз типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  показав, що можливість їх утворення та існування значною мірою визначається розмірами атома лужноземельного металу. Так, жодної двошарової Са-вмісної

сполуки  $\text{CaLn}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$  досі отримати не вдалося, а існування і будова сполук  $\text{SrLn}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$  ( $\text{B}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Sc}$ ) [3–6] та  $\text{BaLn}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$  ( $\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$ ) [8–10] надійно встановлені (табл. 1). Відсутність сполук  $\text{SrLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$  та  $\text{BaLn}_2\text{Al}_2\text{O}_7$  обумовлена, ймовірно, невідповідністю розмірів внутрішньоблокових кубооктаедричних пустот у ШПС цих сполук розмірам катіонів  $\text{Sr}^{2+}$  та  $\text{Ba}^{2+}$ . У цілому, геометричними критеріями утворення та існування двошарових представників сполук сімейства  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  загального складу  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$  є:  $1,6 \leq \bar{R}_{\text{AXII}}/R_{\text{BVI}} \leq 2,26$  (у дослідженні використана система кристалічних іонних радіусів [12]). Значення  $\bar{R}_{\text{AXII}}/R_{\text{BVI}} = 2,26$  відповідає алюмінату  $\text{SrLa}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ , а значення  $\bar{R}_{\text{AXII}}/R_{\text{BVI}} = 1,6$  – скандатам  $\text{SrTb}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SrLa}_{0,4}\text{Dy}_{1,6}\text{Sc}_2\text{O}_7$  та індатам  $\text{BaLa}_{0,2}\text{Sm}_{1,8}\text{In}_2\text{O}_7$  і  $\text{BaNd}_{0,2}\text{Sm}_{1,8}\text{In}_2\text{O}_7$ .

Слід зауважити, що вищенаведені геометричні умови існування сполук  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$  з двошаровою ШПС є необхідними, проте недостатніми, тому що окремі зразки, валовий склад яких їх задовольняє, є неоднотипними і містять, як правило, додаткову фазу зі структурою тривимірного перовськіту.

Недостатність геометричних критеріїв підтверджує вищенаведене припущення, що на можливість утворення та існування двошарових сполук типу  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_n\text{B}_n^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$  значною мірою впливають також структурні чинники, зокрема такі, як особливості будови міжблокової границі їх ШПС.

Порівняльний аналіз структурних даних сполук і фаз типу  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$  показав, що характер змін основних параметрів (ступеня деформації міжблокових поліедрів  $(\text{A}^{\text{II}}, \text{Ln})\text{O}_9$ , міжблокової відстані  $(\text{A}^{\text{II}}, \text{Ln})\text{—O}$ , розподілу атомів типів  $\text{A}^{\text{II}}$  та  $\text{Ln}$ ) у ШПС для всіх рядів цих сполук залежить від розміру атомів РЗЕ.

Зокрема, як видно з даних табл. 1, у рядах сполук і фаз  $\text{SrLn}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$  та  $\text{BaLn}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$  з наближенням їх складу до границі морфотропного переходу ШПС поступово зменшується довжина міжблокової відстані  $(\text{A}^{\text{II}}, \text{Ln})\text{—O}$  (відстані між сусідніми перовськітоподібними блоками) та послідовно збільшується ступінь деформації міжблокових поліедрів  $(\text{A}^{\text{II}}, \text{Ln})\text{O}_9$ .

Таблиця 1. Деякі кристалографічні характеристики сполук і фаз типу  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ,  $\text{B} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$ ) з ШПС

Сполука	Просторова група	Область існування ШПС	Міжблокова відстань $(\text{A}^{\text{II}}, \text{Ln})\text{—O}$ , нм	Ступінь деформації $(\Delta \cdot 10^{-4})$ міжблокових поліедрів $(\text{A}^{\text{II}}, \text{Ln})\text{O}_9$
$\text{SrLn}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ [3]	$I4/mmm$	La–Ho	0,257(La)–0,216(Ho)	4(La)–44(Ho)
$\text{SrLn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ [4]	$I4/mmm$	La–Dy	0,253(La)–0,243(Dy)	7(La)–15(Dy)
$\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [5]	$Fmmm$	La–Tb	0,222(2)(La)–0,191(3)(Tb)	68(La)–149(Tb)
$\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ [6]	$Fmmm$	$0 \leq x \leq 1,6$	0,222(2)(La)–0,200(1)(x=1,5)	68(La)–147(x=1,5)
$\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ [7]	$Fmmm$	$0 \leq x \leq 0,4$	0,222(2)(x=0)–0,213(1)(x=0,4)	68(x=0)–95(x=0,4)
$\text{BaLn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ [8]	$I4/mmm$	La–Gd	2,38(La)	42(La)
$\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [9]	$P4_2/mnm$	La–Gd	0,231(2)(La)–0,207(1)(Gd)	208(La)–237(Gd)
$\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ [10]	$P4_2/mnm$	La–Nd	0,230(2)(La)–0,223(2)(Nd)	234(La)–279(Nd)
$\text{BaLa}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$	$P4_2/mnm$	$0 \leq x \leq 1,8$	0,230(2)(x=0)–0,214(1)(x=1,8)	234(x=0)–250(x=1,8)
$\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$	$P4_2/mnm$	$0 \leq x \leq 1,8$	0,223(2)(x=0)–0,206(2)(x=1,8)	279(x=0)–338(x=1,8)

Збільшення деформованості поліедрів  $(A^{II}, Ln)O_9$  свідчить про зростання напруженості в міжблоковому просторі ШПС сполук  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ , а поступове зменшення відстані між сусідніми перовськітоподібними блоками наближає будову їх ШПС до будови тривимірного перовськіту. Одночасна сумарна дія таких змін поступово дестабілізує ШПС і є одним із основних факторів, що обмежують протяжність морфотропних рядів сполук типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  з ШПС. Поступове наближення будови ШПС сполук типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  до будови перовськіту зі зменшенням розміру атомів РЗЕ обумовлює появу фази зі структурою саме перовськіту при обриві морфотропного ряду. Її утворення є також цілком очікуваним, оскільки в координатах  $R_A-R_B$  поле сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  з ШПС знаходиться у середині значно більшої перовськітної області.

Безсумнівний інтерес становило також визначення факторів, які впливають на вміст атомів  $A^{II}$  і Ln у поліедрах  $AO_9$ . Аналіз відомих даних [3, 5, 6, 9, 10] і одержаних нами результатів щодо розподілу атомів типів  $A^{II}$  і Ln по кристалографічних позиціях ШПС сполук та фаз типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  свідчить про існування певних закономірностей у характері їх локалізації на міжблокових границях.

Зіставлення заповнюваності атомами  $A^{II}$  і Ln міжблокової (поліедр  $AO_9$ ) та внутрішньоблокової (поліедр  $AO_{12}$ ) позицій у ШПС  $SrLn_2B_2^{III}O_7$  ( $B^{III} = Al, Sc$ ) показало, що зі зменшенням розміру атомів РЗЕ поступово змінюється характер розподілу атомів стронцію та РЗЕ в ШПС: від частково впорядкованого (Ln = La) із переважною локалізацією атомів стронцію у внутрішньоблокових поліедрах  $AO_{12}$  до повністю впорядкованого (Ln = Eu, Gd, Tb,  $B^{III} = Sc$ ) або майже повністю впорядкованого (Ln = Ho,  $B^{III} = Al$ ) з локалізацією атомів стронцію лише в поліедрах  $AO_{12}$ , а менших за розмірами атомів РЗЕ лише у зовнішньоблокових поліедрах  $LnO_9$  (табл. 2).

Аналогічна зміна характеру розподілу атомів  $A^{II}$  і Ln має місце у разі ізовалентного заміщення атомів La на менші за розміром атоми Dy в ШПС фаз  $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ : від част-

Таблиця 2. Заповнення міжблокової А-позиції в ШПС сполук типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  ( $A^{II} = Sr, Ba, B = Al, Sc, In$ )

Ln	Заповнення міжблокової А-позиції в поліедри $(A^{II}, Ln)O_9$					
	$SrLn_2Al_2O_7$ [3]	$SrLn_2Sc_2O_7$ [5]	$x$	$SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ [6]	$BaLn_2Sc_2O_7$ [9]	$BaLn_2In_2O_7$ [10]
La	0,635 La + 0,365 Sr	0,79(2) La + 0,21(2) Sr	0	0,79(2) La + 0,21(2) Sr	1,0 La	1,0 La
Pr	—	0,90(2) Pr + 0,1(2) Sr	0,5	0,64(2) La + 0,25(2) Dy + 0,11(2) Sr	1,0 Pr	1,0 Pr
Nd	0,73 Nd + 0,27 Sr	0,90(2) Nd + 0,1(2) Sr	1,0	0,42(2) La + 0,50(2) Dy + 0,08(2) Sr	1,0 Nd	1,0 Nd
Sm	0,78 Sm + 0,22 Sr	0,93(2) Sm + 0,07(2) Sr	1,5	0,25(2) La + 0,75(2) Dy	1,0 Sm	—
Eu	0,835 Eu + 0,165 Sr	1,0 Eu	—	—	1,0 Eu	—
Gd	0,86 Gd + 0,14 Sr	1,0 Gd	—	—	1,0 Gd	—
Tb	0,875 Tb + 0,125 Sr	1,0 Tb	—	—	—	—
Dy	0,895 Dy + 0,105 Sr	—	—	—	—	—
Ho	0,91 Ho + 0,09 Sr	—	—	—	—	—

ково впорядкованого ( $x = 0$ ) до повністю впорядкованого ( $x = 1,5$ ) (див. табл. 2). При цьому атоми Ду заміщують атоми Sr на межі блоків у поліедрах  $AO_9$ , а зменшення вмісту атомів La у внутрішньоблокових поліедрах  $AO_{12}$  компенсується входженням у цю позицію атомів Sr.

Відзначений характер зміни розподілу атомів Sr і Ln обумовлений, очевидно, прагненням відносно менших за розміром атомів РЗЕ заселяти менші за розміром поліедри  $AO_9$ . А послідовне зменшення міжблокової відстані (Sr, Ln)—О в рядах сполук і фаз типу  $SrLn_2B_2^{III}O_7$  є, очевидно, ще однією причиною поступового витіснення великих атомів стронцію із міжблокового простору (поліедрів  $AO_9$ ) у кубооктаедричні порожнечі перовськітоподібного блока (поліедри  $AO_{12}$ ) (див. табл. 2).

У випадку атомів Ва і РЗЕ вищезазначені чинники обумовлюють неможливість входження великих атомів Ва в поліедри  $AO_9$  і, відповідно, їх повністю упорядковане розміщення лише у внутрішньоблокових поліедрах  $AO_{12}$  ШПС Ва-вмісних сполук  $BaLn_2B_2^{III}O_7$  ( $B^{III} = Sc, In$ ) та фаз  $BaLa_{2-x}Sm_xIn_2O_7$  і  $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$  (див. табл. 2).

Аналіз робіт [3–10, 13, 14] свідчить про те, що ще одним фактором, який істотно (в 2–6 разів) збільшує ступінь деформації поліедрів  $AO_9$  та зменшує довжину міжблокового зв'язку А—О в ШПС аналогічних за елементним складом сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ , є товщина (кількість ( $n$ ) шарів октаедрів  $BO_6$ ) перовськітоподібного блока (табл. 3).

Вірогідною причиною зафіксованих залежностей є те, що зі зростанням кількості шарів октаедрів  $BO_6$  у перовськітоподібних блоках та зі зменшенням відстані між ними будова ШПС сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  наближається до будови тривимірного перовськіту, що, безсумнівно, сприяє підвищенню напруженості в міжблоковому просторі і збільшенню деформації поліедрів  $AO_9$  міжблокового шару. Оціночні значення величин  $\Delta AO_9$  для гіпотетичних тришарових  $A^{II}Ln_3B_3^{III}O_{10}$  або двошарових сполук  $SrLn_2In_2O_7$  ( $Ln = La, Pr$ ) будуть значно більшими, ніж максимальні відомі величини  $\Delta AO_9$  для сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ , що унеможливило їх утворення та існування (див. табл. 3). Слід також відзначити, що

**Таблиця 3. Величини ступеня деформації ( $\Delta$ ) поліедрів  $AO_9$  і довжини міжблокових зв'язків А—О у ШПС відомих та гіпотетичних сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$**

Сполука $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$	$n$ (кількість шарів октаедрів $BO_6$ у перовськітоподібному блоці)	$\Delta AO_9 \cdot 10^4$	Довжина міжблокового зв'язку А—О, нм
SrEuScO <sub>4</sub> [13]	1	20	0,245(2)
SrEu <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [5]	2	132	0,201(2)
Неіснуючий "SrEu <sub>3</sub> Sc <sub>3</sub> O <sub>10</sub> "	3	>> 130	<< 0,20
BaLaInO <sub>4</sub> [14]	1	106	0,243(1)
BaLa <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [10]	2	234	0,230(2)
Неіснуючий "BaLa <sub>3</sub> In <sub>3</sub> O <sub>10</sub> "	3	>> 230	<< 0,23
SrLaInO <sub>4</sub> [14]	1	192	0,238(2)
Неіснуючий "SrLa <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub> "	2	>> 200	<< 0,23
SrPrInO <sub>4</sub> [14]	1	249	0,232(2)
Неіснуючий "SrPr <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub> "	2	>> 250	<< 0,23

Примітка. Ступінь деформації поліедрів  $MeO_n$  розраховувався за формулою  $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$  ( $R_i$  – відстані Me—О,  $\bar{R}$  – середня відстань Me—О,  $n$  – координаційне число) [12].



довжина міжблокового зв'язку А—О (відстань між блоками) для сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  з максимальним значенням  $n$  близька до мінімально відомих довжин зв'язків  $A^{II}$ —О. Отже, зі збільшенням числа шарів октаєдрів  $BO_6$  у перовськітоподібному блоці сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  їх двовимірна ШПС трансформується у тривимірну структуру перовськіту.

Таким чином, аналіз наведених у цій роботі та раніше відомих даних про особливості будови ШПС сполук і фаз типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  ( $A^{II} = Sr, Ba, B^{III} = Al, Fe, Sc, In$ ) дав можливість виявити й узагальнити взаємозв'язки між складом сполук типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  та будовою міжблокової границі їх ШПС. Одержані дані дають підстави для висновку що, основними факторами, які призводять до дестабілізації та руйнації ШПС сполук типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ , є збільшення ступеня деформації зовнішньоблокових полієдрів  $AO_9$  і зменшення довжини міжблокового зв'язку А—О.

#### 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. Зверева И.А. Упорядочение катионов и устойчивость перовскитоподобных слоистых оксидов с гетеровалентным изоморфизмом: дис. ... д-ра хим. наук / Санкт-Петербургский государственный университет. Санкт-Петербург, 2005.
4. International Crystal Structure Database, cards no. 23565, 81191, 85944, 85946.
5. 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  $SrLn_2Sc_2O_7$ . *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2009. № 3. С. 155–161.
6. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В., Наконечна О.І. Синтез та кристалічна структура ізовалентнозаміщених шаруватих скандатів  $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ . *Вопросы химии и химической технологии.* 2019. № 6. С. 228–235. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-228-235>
7. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В., Наконечна О.І. Особливості будови двошарової структури  $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$ . *Вопросы химии и химической технологии.* 2020. № 2. С. 118–124. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2020-129-2-118-124>
8. Samaras D., Collomb A., Joubert J.C. Determination des structures de deux ferrites mixtes nouveaux de formule  $BaLa_2Fe_2O_7$  et  $SrTb_2Fe_2O_7$ . *J. Solid State Chem.* 1973. **7**, № 3. P. 337–348. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(73\)90142-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90142-4)
9. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Краєвська Я.А., Ящук В.П., Чумак В.В. Синтез та визначення кристалічної структури  $BaLn_2Sc_2O_7$ . *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2009. № 5. С. 172–178.
10. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Краєвська Я.А., Ящук В.П. Синтез і кристалічна структура  $BaLn_2In_2O_7$ . *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2010. № 1. С. 148–154.
11. 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>
12. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976. **A32**, № 5. P. 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
13. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Краєвська Я.А., Ящук В.П. Синтез та кристалічна структура  $SrEuScO_4$ . *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2009. № 4. С. 158–163.
14. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Краєвська Я.А. Синтез і кристалічна структура  $BaLaInO_4$  та  $SrLnInO_4$  (Ln — La, Pr). *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2009. № 10. С. 160–166.

Надійшло до редакції 02.12.2020

REFERENCES

1. Alexandrov, K. C. & Beznosikov, B. V. (2004). Perovskites. Present and future. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN Publishers (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. Zvereva, I. A. (2005). Cation ordering and stability of perovskite-like layered oxides with heterovalent isomorphism (Unpublished doctor thesis). Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russia (in Russian).
4. International Crystal Structure Database, cards no. 23565, 81191, 85944, 85946.
5. Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S., Krayevska, Ya. A. & Chumak, V. V. (2009). Synthesis and determination of the crystal structure of layer scandates  $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ . *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 3, pp. 155-161 (in Ukrainian).
6. Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Slobodyanik, M. S., Chumak, V. V. & Nakonechna, O. I. (2019). Synthesis and crystal structure of isovalently substituted slab  $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  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>
7. Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Slobodyanik, M. S., Chumak, V. V. & Nakonechna, O. I. (2020). Features of the  $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$  two-slab structure. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, No. 2, pp. 118-124 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2020-129-2-118-124>
8. Samaras, D., Collomb, A. & Joubert, J. C. (1973). Determination des structures de deux ferrites mixtes nouveaux de formule  $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$  et  $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ . *J. Solid State Chem.*, 7, No. 3, pp. 337-348. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(73\)90142-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90142-4)
9. Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S., Krayevska, Ya. A., Yaschuk, V. P. & Chumak, V. V. (2009). Synthesis and crystal structure of  $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ . *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 5, pp. 172-178 (in Ukrainian).
10. Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S., Krayevska, Ya. A. & Yaschuk, V. P. (2010). Synthesis and crystal structure of  $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ . *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 1, pp. 148-154 (in Ukrainian).
11. 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>
12. Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halcogenides. *Acta Cryst.*, A32, No. 5, pp. 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
13. Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S., Krayevska, Ya. A. & Yaschuk, V. P. (2009). Synthesis and crystal structure of  $\text{SrEuScO}_4$ . *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 4, pp. 158-163 (in Ukrainian).
14. Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S. & Krayevska, Ya. A. (2009). Synthesis and crystal structure of  $\text{BaLaInO}_4$  and  $\text{SrLnInO}_4$  (Ln – La, Pr). *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 10, pp. 160-166 (in Ukrainian).

Received 02.12.2020

Y.A. Titov<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-9900-3751>

N.M. Belyavina<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-7371-3608>

V.V. Chumak<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-5892-3703>

<sup>1</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv

<sup>2</sup> Zhytomyr Ivan Franko State University

E-mail: tit@univ.kiev.ua

STRUCTURAL FEATURES OF THE INTERBLOCK BOUNDARY  
IN THE TWO-SLAB STRUCTURE OF COMPOUNDS  
OF THE  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr, Ba, Ln}$ ,  $\text{B}^{\text{III}} = \text{Al, Fe, Sc, In}$ ) TYPE

We have determined the boundaries of the existence and the structural features of the slab perovskite-like structure (SPS) of  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1.8$ ) and  $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1.8$ ) systems have been established. The values of reliability factors  $R_B$  are within the intervals of 0.037-0.057 for  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$  and 0.032-0.057 for  $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ . The analysis of the structural features of SPS compounds and phases of the  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$ -type ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr, Ba}$ ,  $\text{B}^{\text{III}} = \text{Al, Fe, Sc, In}$ ) has revealed the interconnection between their

composition and the features of the SPS interblock boundary. A decrease in the size of REE atoms in the series of compounds and phases of the  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  ( $A^{II} = Sr, Ba$ ) type leads to a gradual decrease in the interblock distance length ( $A^{II}, Ln$ )—O and to a successive increase in the degree of deformation of interblock polyhedra ( $A^{II}, Ln$ ) $O_9$ . In the series of  $SrLn_2B_2^{III}O_7$  ( $B^{III} = Al, Sc$ ) compounds, a decrease in the size of REE atoms leads to a gradual change in the nature of the distribution of Sr and REE atoms in their SPS: from a partially ordered one ( $Ln = La$ ) with the predominant localization of Sr atoms in the intrablock  $AO_{12}$  polyhedra to the completely ordered one ( $Ln = Eu, Gd, Tb, B^{III} = Sc$ ) or almost completely ordered one ( $Ln = Ho, B^{III} = Al$ ) with Sr atoms localized only in  $AO_{12}$  polyhedra, while smaller REE atoms are localized only in the interblock polyhedra. In the series of compounds and phases of the  $BaLn_2B_2^{III}O_7$  type, there is a completely ordered arrangement of large Ba atoms in the intrablock  $AO_{12}$  polyhedra of their SPS, and the REE atoms only in the  $AO_9$  interblock polyhedra. It has been found that, in compounds the similar by the elemental composition to the  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ -type, the thickness of the perovskite-like block significantly (by 2-6 times) increases the degree of deformation of the  $AO_9$  polyhedra and decreases the length of the A—O interblock bond. The analysis of the obtained data has shown that the values of the degree of deformation of the interblock polyhedra ( $A^{II}, Ln$ ) $O_9$  and the length of the interblock bonds ( $A^{II}, Ln$ )—O are among the main factors determining the stability of two-slab compounds of the  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ -type.

**Keywords:** *compounds of  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  type, slab perovskite-like structure, interblock distances, polyhedron deformation.*