

Ю. О. Тітов, Н. М. Білявина, В. Я. Марків,
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник,
В. В. Полубінський

Нові сполуки $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Sc}, \text{In}$) з двошаровою перовськітоподібною структурою

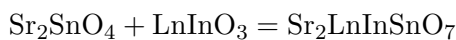
Визначені границі областей із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) в рядах сполук типу $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Sc}, \text{In}$). Твердофазним синтезом із еквімолярних сумішей $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7 + \text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ і $\text{Sr}_2\text{SnO}_4 + \text{LnInO}_3$ синтезовані нові скандатостанати $\text{Sr}_2\text{LnScSnO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}$), індатостанати $\text{Sr}_2\text{LaInSnO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}$) та методом Рітвельда визначена їх кристалічна ШПС. Встановлена належність ШПС $\text{Sr}_2\text{LaScSnO}_7$ до структурного типу $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), а ШПС $\text{Sr}_2\text{PrScSnO}_7$ і $\text{Sr}_2\text{LnInSnO}_7$ до структурного типу $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $P4_2/mnm$). Проаналізовані особливості будови ШПС синтезованих $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Sc}, \text{In}$).

Наявність ряду цінних властивостей (зокрема, надпровідності, значного магнітоопору, сегнетоелектричних властивостей, каталітичної активності) [1, 2] у сполук Руддлеса–Поппера типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) обумовлює актуальність задачі синтезу нових представників цього сімейства.

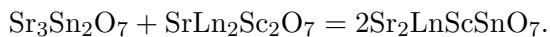
До числа основних чинників впливу на властивості сполук типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ відносяться будова їх ШПС (зокрема, характер і величина ступеня деформації октаєдрів BO_6 і полієдрів AO_9 й AO_{12}), а також характер хімічного зв'язку, визначений електронною будовою атомів А- й В-типів. Одним із найбільш перспективних шляхів покращення властивостей сполук типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ є введення в еквівалентні позиції ШПС різнорозмірних атомів як d -, так і p -елементів. На відміну від великої кількості відомих двошарових сполук Руддлеса – Поппера, в А-позиції ШПС яких одночасно знаходяться різнотипні атоми, число відомих сполук складу $\text{A}_3(\text{B}, \text{B}^{\text{I}})_2\text{O}_7$ із двошаровою ШПС досить обмежене [3–6].

Мета роботи – дослідження можливості утворення і синтезу нових двошарових сполук $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Sc}, \text{In}$) та визначення і аналіз будови їх ШПС.

Синтез полікристалічних зразків загального складу $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Sc}, \text{In}$) проводився за керамічною технологією (послідовна термообробка при 1570 К ($\tau = 3 + 3$ год) з проміжними перешихтовками) із використанням прекурсорів Sr_2SnO_4 , LnInO_3 , $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ і $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ шляхом “дорощування” другого шару октаєдрів InO_6 у одношаровому перовськітоподібному блоці станату Sr_2SnO_4 перовськітом LnInO_3 :



або через взаємодію двошарових перовськітів $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ й $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$:



Одно- й двошарові станати Sr_2SnO_4 й $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ синтезовано термообробкою спільноосаджених гідроксикарбонатів [7], перовськіти LnInO_3 термообробкою спільноосаджених гідроксидів, а двошарові скандати $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ – термообробкою спільнозакристалізованих нітратів [8].

Рентгенівські дифракційні спектри полікристалічних зразків записано на дифрактометрі ДРОН — 3 у дискретному режимі (крок сканування $0,03^\circ$, експозиція в точці 5 с) на мідному фільтрованому випромінюванні. Управління процесом зйомки і збором інформації, початкова обробка дифрактограм, а також структурні розрахунки проведено з використанням апаратно-програмного комплексу [9].

Рентгенофазовий аналіз термооброблених зразків валового складу $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Sc}, \text{In}$) показав утворення нових скандатостанатів $\text{Sr}_2\text{LnScSnO}_7$ та індатостанатів $\text{Sr}_2\text{LnInSnO}_7$ з $\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}$. Дифрактограми цих сполук подібні до дифрактограм відомих двошарових сполук $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ й $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$.

Дифракторами зразків очікуваних сполук складу $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($\text{Ln} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{B}^{\text{III}} - \text{Sc}, \text{In}$) відрізняються від решти тим, що на них зафіксовано значне підвищення інтенсивностей відбиттів, притаманних структурі перовськіту, що може бути зумовлено наявністю в цих зразках фази зі структурою перовськіту на основі SrSnO_3 або $\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_3$.

Дифрактограма скандатостанату лантану $\text{Sr}_2\text{LaScSnO}_7$ проіндексована в ромбічній сингонії, а систематика погасань відбиттів відповідає можливим просторовим групам: центросиметричній $Fm\bar{m}m$ та нецентросиметричним $Fm\bar{m}2$ і $F222$. Індексуювання дифрактограм $\text{Sr}_2\text{PrScSnO}_7$ і $\text{Sr}_2\text{LnInSnO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}$) показало належність їх ШПС до таких можливих тетрагональних просторових груп: центросиметричної $P4_2/mnm$ або нецентросиметричних $P\bar{4}n2$ й $P4_2nm$.

Тест на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання ІАГ : Nd — лазера продемонстрував, що відносна інтенсивність сигналу $I_{2\omega}$ для $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}; \text{B}^{\text{III}} - \text{Sc}, \text{In}$) не перевищує $0,01 I_{2\omega}$ для нецентросиметричної сполуки $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ із ШПС, що дає підстави для висновку про належність їх ШПС до центросиметричних просторових груп: $Fm\bar{m}m$ для $\text{Sr}_2\text{LaScSnO}_7$ та $P4_2/mnm$ для $\text{Sr}_2\text{PrScSnO}_7$ й $\text{Sr}_2\text{LnInSnO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}$).

Початкову модель структури $\text{Sr}_2\text{LaScSnO}_7$ побудовано з використанням координатних параметрів атомів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із двошаровою ШПС [8] (пр. гр. $Fm\bar{m}m$). Первинну оцінку координат атомів для початкових моделей структури $\text{Sr}_2\text{PrScSnO}_7$ й $\text{Sr}_2\text{LnInSnO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}$) проведено за відомими структурними даними для $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $P4_2/mnm$) [10].

Зіставлення експериментальних і розрахованих для цих моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність. Результати уточнення початкових моделей структур $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}; \text{B}^{\text{III}} - \text{Sc}, \text{In}$) представлені в табл. 1, 2 та на рис. 1, 2. Уточнені

Таблиця 1. Кристалографічні дані структури $\text{Sr}_2\text{LaScSnO}_7$

Позиція	Атом	$\text{Sr}_2\text{LaScSnO}_7$		
		X	Y	Z
4b	(0,667Sr + 0,333Ln)(1)	0	0	0,5
8i	(0,667Sr + 0,333Ln)(2)	0	0	0,3137(3)
8i	(0,5B ^{III} + 0,5Sn)	0	0	0,0991(2)
4a	O(1)	0	0	0
8i	O(2)	0	0	0,202(2)
16j	O(3)	0,25	0,25	0,107(2)
Просторова група		$Fm\bar{m}m$		
Періоди кристалічної ґратки, нм		$a = 0,5775(2), b = 0,5751(2), c = 2,0618(7)$		
Фактор недостовірності		$R_B = 0,061$		
Незалежні відбиття		135		
Загальний ізотропний В-фактор, нм ²		$0,79(3) \cdot 10^{-2}$		

Таблиця 2. Кристалографічні дані структур $\text{Sr}_2\text{LnInSnO}_7$ (Ln–La, Pr) і $\text{Sr}_2\text{PrScSnO}_7$

Позиція	Атом	$\text{Sr}_2\text{LaInSnO}_7$			$\text{Sr}_2\text{PrInSnO}_7$			$\text{Sr}_2\text{PrScSnO}_7$		
		X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
4f	(0,667Sr + 0,333Ln)(1)	0,2417(2)	0,2417(2)	0	0,2471(3)	0,2471(3)	0	0,2653(3)	0,2653(3)	0
8j	(0,667Sr + 0,333Ln)(2)	0,2599(3)	0,2599(3)	0,1875(2)	0,2547(2)	0,2547(2)	0,1861(2)	0,2569(3)	0,2569(3)	0,1868(2)
8j	(0,5B ^{III} + 0,5Sn)	0,2552(3)	0,2552(3)	0,3999(4)	0,2580(3)	0,2580(3)	0,3995(3)	0,25	0,25	0,3999(3)
4g	O(1)	0,805(2)	0,195(2)	0	0,817(2)	0,183(2)	0	0,806(2)	0,194(2)	0
8j	O(2)	0,175(2)	0,175(2)	0,299(2)	0,183(2)	0,183(2)	0,292(3)	0,184(2)	0,184(2)	0,294(2)
8h	O(3)	0	0,5	0,100(2)	0	0,5	0,100(2)	0	0,5	0,095(2)
4e	O(4)	0	0	0,113(2)	0	0	0,113(2)	0	0	0,127(2)
4e	O(5)	0	0	0,389(3)	0	0	0,382(3)	0	0	0,383(3)
Просторова група		P4 ₂ /mnm			P4 ₂ /mnm			P4 ₂ /mnm		
Періоди кристалічної ґратки, нм		$a = 0,5790(2), c = 2,0702(8)$			$a = 0,5788(2), c = 2,0547(6)$			$a = 0,5743(2), c = 2,0394(6)$		
Фактор недостовірності		$R_B = 0,061$			$R_B = 0,065$			$R_B = 0,069$		
Незалежні відбиття		166			175			171		
Загальний ізотропний В-фактор, нм ²		$2,16(5) \cdot 10^{-2}$			$1,55(4) \cdot 10^{-2}$			$1,73(4) \cdot 10^{-2}$		

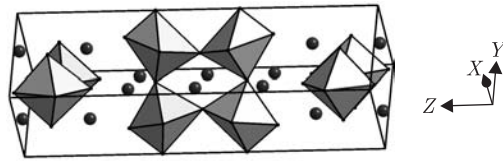


Рис. 1. Кристалічна структура $\text{Sr}_2\text{PrScSnO}_7$ у вигляді октаєдрів $(\text{Sc},\text{Sn})\text{O}_6$ та атомів Sr й Pr (кружечки)

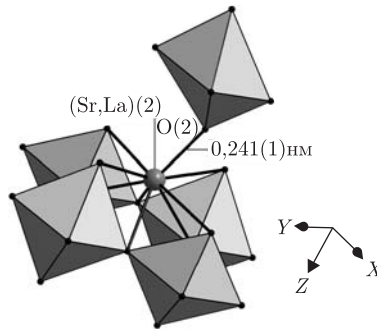


Рис. 2. Будова міжблочної границі в шаруватій перовськітоподібній структурі $\text{Sr}_2\text{LaInSnO}_7$

при розрахунках структури складу цих сполук у межах похибки визначення відповідають експериментально заданим. При уточненні моделей структури $\text{Sr}_2\text{NdB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Sc}, \text{In}$) відзначалося незадовільне значення факторів недостовірності R_B (0,14 й 0,16 відповідно), що підтвердило дані рентгенофазового аналізу стосовно обриву ряду фаз $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Sc}, \text{In}$) з ШПС при $\text{Ln} - \text{Nd}$.

Основними структурними одиницями ШПС $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ є двовимірні (нескінчені в площині XY) перовськітоподібні блоки завтовшки в два шари, з'єднаних вершинами деформованих (довжини відстаней $(\text{B}^{\text{III}}, \text{Sn})-\text{O}$ знаходяться в межах від 0,200(1) до 0,229(2) нм) октаєдрів $(\text{B}^{\text{III}}, \text{Sn})\text{O}_6$. Сусідні блоки зсунуті один відносно іншого на половину ребра перовськітового куба в напрямі діагоналі площини XY і чергуються вздовж осі Z (див. рис. 1). Безпосередній зв'язок між блоками відсутній, вони "зшиті" між собою за допомогою міжблочних полієдрів $(\text{Sr}, \text{Ln})(2)\text{O}_9$ через зв'язки $-\text{O}-(\text{Sr}, \text{Ln})(2)-\text{O}-$. З дев'яти атомів оксигену полієдра $(\text{Sr}, \text{Ln})(2)\text{O}_9$ вісім (чотири $\text{O}(2)$ і чотири $\text{O}(3)$ для $\text{Sr}_2\text{LaScSnO}_7$ або чотири $\text{O}(2)$, два $\text{O}(3)$, $\text{O}(4)$ та $\text{O}(5)$ для $\text{Sr}_2\text{PrScSnO}_7$ й $\text{Sr}_2\text{LnInSnO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}$)) належать до того самого блока, що й атоми $(\text{Sr}, \text{Ln})(2)$, а дев'ятий атом оксигену $\text{O}(2)$ є аксіальним атомом октаєдра $(\text{B}^{\text{III}}, \text{Sn})\text{O}_6$ сусіднього блока (див. рис. 2). Слід відзначити, що довжина цього міжблочного зв'язку (0,241(1) нм ($\text{Sr}_2\text{LaInSnO}_7$), 0,225(2) нм ($\text{Sr}_2\text{PrInSnO}_7$), 0,230(3) нм ($\text{Sr}_2\text{LaScSnO}_7$) та 0,227(2) нм ($\text{Sr}_2\text{PrScSnO}_7$)) найменша з усіх зв'язків $(\text{Sr}, \text{Ln})(2)-\text{O}$ полієдра $(\text{Sr}, \text{Ln})(2)\text{O}_9$. Атоми $(\text{Sr}, \text{Ln})(1)$ знаходяться в деформованих кубооктаєдричних порожнинах між октаєдрами в середині перовськітових блоків та мають координаційне число 12. Розподіл атомів Sr й Ln в обох полієдрах $(\text{Sr}, \text{Ln})(2)\text{O}_9$ та $(\text{Sr}, \text{Ln})(1)\text{O}_{12}$ має статистичний характер.

Аналіз ступенів деформації (Δ) полієдрів MeO_n у ШПС $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}; \text{B}^{\text{III}} - \text{Sc}, \text{In}$) показав, що величини Δ залежать від типу кристалічної ґратки (табл. 3). Вони максимальні у випадку тетрагональних (пр. гр. $\text{P}4_2/\text{mnm}$) ґраток $\text{Sr}_2\text{PrScSnO}_7$ й $\text{Sr}_2\text{LnInSnO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}$), а пониження симетрії ґратки до орторомбічної (пр. гр. $\text{Fm}\bar{m}\text{m}$) призводить до істотного зменшення Δ полієдрів MeO_n у ШПС $\text{Sr}_2\text{LaScSnO}_7$.

Таблиця 3. Середні міжатомні відстані і ступені деформації поліедрів MeO_n (Δ) в кристалічній структурі $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$

Поліедр						
Ln	$(\text{Sc},\text{Sn})\text{O}_6$		$(\text{Sr},\text{Ln})(2)\text{O}_9$		$(\text{Sr},\text{Ln})(1)\text{O}_{12}$	
	$\text{Sr}_2\text{LnScSnO}_7$					
	Середня відстань, нм $(\text{Sc},\text{Sn})\text{—O}$	$\Delta \cdot 10^4$	Середня відстань, нм $(\text{Sr}, \text{Ln})(2)\text{—O}$	$\Delta \cdot 10^4$	Середня відстань, нм $(\text{Sr}, \text{Ln})(1)\text{—O}$	$\Delta \cdot 10^4$
La	0,2053	2	0,2704	53	0,2962	3
Pr	0,2090	11	0,2702	184	0,2973	63
Ln	$(\text{In},\text{Sn})\text{O}_6$		$(\text{Sr},\text{Ln})(2)\text{O}_9$		$(\text{Sr},\text{Ln})(1)\text{O}_{12}$	
	$\text{Sr}_2\text{LnInSnO}_7$					
	Середня відстань, нм $(\text{In},\text{Sn})\text{—O}$	$\Delta \cdot 10^4$	Середня відстань, нм $(\text{Sr}, \text{Ln})(2)\text{—O}$	$\Delta \cdot 10^4$	Середня відстань, нм $(\text{Sr}, \text{Ln})(1)\text{—O}$	$\Delta \cdot 10^4$
La	0,2087	7	0,2754	184	0,2968	59
Pr	0,2108	29	0,2723	179	0,2985	74

Примітка. Розрахунок ступеня деформації поліедрів MeO_n у кристалічній структурі $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ проведено 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].

Значно більша ступінь деформації зовнішньоблочних поліедрів $(\text{Sr},\text{Ln})(2)\text{O}_9$, ніж у внутрішньоблочних кубооктаєдрів $(\text{Sr},\text{Ln})(1)\text{O}_{12}$ (див. табл. 3), викликана їх участю у “зшивці” сусідніх перовскітоподібних блоків між собою. Цей самий фактор обумовлює зсув атомів $(\text{Sr},\text{Ln})(2)$ майже до границі перовскітоподібного блока (див. рис. 1).

Слід також відзначити, що зменшення розміру атома РЗЕ в тетрагональній ШПС індатостанатів $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}$) супроводжується досить істотними (\sim в 3 рази) збільшенням ступеня деформації октаєдрів $(\text{In},\text{Sn})\text{O}_6$, в той час як величини $\Delta(\text{Sr},\text{Ln})(1)\text{O}_{12}$ й $\Delta(\text{Sr},\text{Ln})(2)\text{O}_9$ практично незмінні (див. табл. 3).

Зіставлення протяжності рядів титановмісних сполук $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Sm}; \text{B}^{\text{III}} - \text{Sc}, \text{In}$) [4, 12] та олововмісних сполук $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}; \text{B}^{\text{III}} - \text{Sc}, \text{In}$) свідчить про значно меншу стабільність ШПС останніх. Вірогідною причиною цього є, очевидно, відмінності кристалохімічної поведінки атомів титану та олова. Так, якщо титан є одним із найбільш типових атомів В-позиції сполук із ШПС різних сімейств [1, 2], то входження атомів олова у В-позицію ШПС нехарактерно і кількість відомих олововмісних сполук із ШПС дуже обмежена.

Таким чином, у даній роботі встановлено область існування скандатостанатів та індатостанатів $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$, синтезовано нові сполуки $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}; \text{B}^{\text{III}} - \text{Sc}, \text{In}$), проведено визначення їх ШПС та проаналізовано особливості їх будови.

1. *Schaak R. E., Mallouk T. E.* Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions // *Chem. Mater.* – 2002. – **14**, No 4. – P. 1455–1471.
2. *Александров К. С., Безносиков Б. В.* Перовскиты. Настоящее и будущее. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 231 с.
3. *Li Z., Li G., Sun J. et al.* Structural and magnetic properties of Ruddlesden-Popper compounds in a double-perovskite family $\text{Sr}_n(\text{Fe}, \text{Ta})_n\text{O}_{3n}(\text{SrO})$ // *Solid State Sci.* – 2006. – **8**, No 9. – P. 1035–1040.
4. *Титов Ю. О., Білявина Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Полубінський В. В.* Синтез та кристалічна структура двошарових індотитанатів $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ // *Доп. НАН України.* – 2014. – № 6. – С. 120–125.
5. *Sher F., Williams A. J., Venimadhev A. et al.* Synthesis, structure, and properties of two new Ruddlesden-Popper phase analogues of SFMO ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$) // *Chem. Mater.* – 2005. – **17**, No 7. – P. 1792–1796.

6. *Cava R. J., Takagi H., Zandbergen H. W.* Synthesis and characterization of $\text{Ba}_3(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{O}_7$ // *Phys. Rev. B.* – 1992. – **46**, No 21. – P. 14101–14104.
7. *Тітов Ю. О., Слободяник М. С., Краєвська Я. А.* Особливості утворення і ізоморфізм сполук Рудлессдена–Попера типу $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{V} = \text{Sn}, \text{Ti}, n = 1, 2$) // *Укр. хим. журн.* – 2008. – **74**, № 7. – С. 17–22.
8. *Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Краєвська Я. А., Чумак В. В.* Синтез та кристалічна структура шаруватих скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ // *Доп. НАН України.* – 2009. – № 3. – С. 155–161.
9. *Марків В. Я., Білявіна Н. М.* Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // *Тез. доп. Другої міжнар. конф. “КФМ-97”, 14–16 жовт. 1997 р.* – Львів: Вид-во наук. тов-ва ім. Т. Г. Шевченка, 1997. – С. 260–261.
10. *Caldes M., Michel C., Rouillon T. et al.* Novel indates $\text{Ln}_2\text{BaIn}_2\text{O}_7$, $n = 2$ members of Ruddlesden–Popper family ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) // *J. Mater. Chem.* – 2002. – **12**, No 3. – P. 473–476.
11. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halogenides // *Acta Crystallogr.* – 1976. – **A32**, No 5. – P. 751–767.
12. *Полубінський В. В., Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я.* Синтез та кристалічна структура скандатогітанатів $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ // *Тез. доп. XIX Укр. конф. з неорган. хімії, 7–11 вер. 2014 р.* – Одеса: Б. в., 2014. – С. 169.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 17.09.2014

Ю. А. Тітов, Н. Н. Білявіна, В. Я. Марків,
член-корреспондент НАН України **Н. С. Слободяник, В. В. Полубінський**

Новые соединения $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$) с двухслойной перовскитоподобной структурой

Определены границы областей со слоистой перовскитоподобной структурой (СПС) в рядах соединений типа $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$). Твердофазным синтезом из эквимольных смесей $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7 + \text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ и $\text{Sr}_2\text{SnO}_4 + \text{LnInO}_3$ синтезированы новые скандатостаннаты $\text{Sr}_2\text{LnScSnO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$), индатостаннаты $\text{Sr}_2\text{LaInSnO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) и методом Ритвельда определена их кристаллическая СПС. Установлена принадлежность СПС $\text{Sr}_2\text{LaScSnO}_7$ к структурному типу $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $Fm\bar{m}m$), а СПС $\text{Sr}_2\text{PrScSnO}_7$ и $\text{Sr}_2\text{LnInSnO}_7$ к структурному типу $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $P4_2/mnm$). Проанализированы особенности строения СПС синтезированных $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$).

Yu. A. Titov, N. M. Belyavina, V. Ya. Markiv,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanik, V. V. Polubinskii**

New compounds $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$) with two-layer perovskite-like structure

The boundaries of regions with layered perovskite-like structure (LPS) in the rows of compounds $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ -type ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$) are determined. The new scandatostannates $\text{Sr}_2\text{LnScSnO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) and indatostannates $\text{Sr}_2\text{LaInSnO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) have been synthesized by the solid-phase sintering from equimolar mixtures $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7 + \text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ and $\text{Sr}_2\text{SnO}_4 + \text{LnInO}_3$, and their crystal LPSs are determined by the Rietveld method. It is found that the LPS of $\text{Sr}_2\text{LaScSnO}_7$ belongs to the $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ -type structure (sp. gr. $Fm\bar{m}m$), and the LPSs of $\text{Sr}_2\text{PrScSnO}_7$ and $\text{Sr}_2\text{LnInSnO}_7$ belong to the $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ -type structure (sp. gr. $P4_2/mnm$). The peculiarities of LPSs of $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$) are analyzed.