

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.01.080>

УДК 548.312.3

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

E-mail: tit@univ.kiev.ua

Умови існування одно- та двошарових сполук (Me^{II},Ln)_{n+1}B_nO_{3n+1}

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником

На основі аналізу й узагальнення даних про синтезовані авторами та відомі сполуки типу (Me^{II},Ln)_{n+1}B_nO_{3n+1} із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) визначено необхідні умови існування сполук та фаз складу (Me^{II},Ln)_{n+1}B^{III}_nO_{3n+1} і (Me^{II},Ln)_{n+1}(B^{III},B^{IV})_nO_{3n+1} (n = 1 та 2) з ШПС, які враховують співвідношення розмірів атомів та величини іонності зв'язків А – О, В – О у кристалах і значно спрощують направлений пошук нових шаруватих перовськітоподібних сполук та фаз типу (Me^{II},Ln)_{n+1}B_nO_{3n+1}.

Ключові слова: *сполуки типу (Me^{II},Ln)_{n+1}B_nO_{3n+1}, шарувата структура, умови існування.*

Представники сімейства сполук загального складу A_{n+1}B_nO_{3n+1} мають широкий спектр фізико-хімічних властивостей, який включає надпровідність, значний магнітоопір, сегнетоелектричні властивості, каталітичну активність [1, 2]. Наявність цих властивостей значною мірою обумовлена особливостями будови їх шаруватої перовськітоподібною структури (ШПС), основним елементом якої є сполучені між собою через зв'язки – О – А – О – двовимірні блоки структури перовськіту завтовшки в n шарів октаєдрів BO₆.

Цілеспрямований пошук нових оксидних сполук типу A_{n+1}B_nO_{3n+1} та створення на їх основі нових функціональних матеріалів неможливі без встановлення достатньо точних умов їх існування.

У роботах [3, 4] проведено первинну оцінку критеріїв існування відомих на той час одно- і двошарових сполук складу Me^{II}LnB^{III}O₄ і Me^{II}Ln₂B^{III}O₇ (A_{n+1}B_nO_{3n+1} з n = 1 та 2), в А-позиції ШПС яких одночасно знаходяться катіони лужноземельних металів та рідкоземельних елементів (РЗЕ). Проте у зв'язку з одержанням нами згодом декількох десятків нових одно- і двошарових представників сімейства сполук типу A_{n+1}B_nO_{3n+1} [5–13] постала необхідність перегляду висновків цих досліджень.

Мета даної роботи – встановлення умов існування сполук складу (Me^{II},Ln)_{n+1}B_nO_{3n+1} (Me^{II} – лужноземельний метал, В – тривалентний метал або три- + чотиривалентний метали, n = 1 і 2) з ШПС на основі узагальнення відомих [1–4] і одержаних нами [5–13] даних про утворення сполук та твердих розчинів цього типу.

© Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський, 2018

Умови існування шаруватих сполук сімейства $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ складу $(Me^{II}, Ln)_{n+1}B_nO_{3n+1}$ визначені нами з врахуванням геометричного фактору (співвідношення розмірів атомів А- та В-позиції ШПС), координаційного оточення атомів металів, а також характеру хімічного зв'язку в поліедрах ШПС $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$.

Вплив останнього фактору враховувався за допомогою відносної іонності зв'язку (I_{AO}), яка дорівнює відношенню середнього значення ступеня іонності зв'язку А – О (i_{AO}) до суми середніх значень іонностей усіх зв'язків катіон – оксиген у даному кристалі: $I_{AO} = i_{AO}/(i_{AO} + i_{BO})$, і характеризує частку іонності зв'язку А – О у системі всіх зв'язків кристала. Ступені іонності зв'язків i_{AO} та i_{BO} визначалися зі співвідношення $i_{AO(BO)} = f(\Delta X_{A(B)}^k)$ [14], де $\Delta X_{A(B)}^k = X_O^k - X_{A(B)}^k$ – різниця електронегативностей атомів оксигену та атомів типу А або, відповідно, атомів типу В за шкалою кристалічних електронегативностей [14].

Виходячи з одержаних нами результатів [7, 9, 10], а також даних робіт [1–4], умовами існування для більш ніж 80 одношарових представників сімейства сполук $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ складу $Me^{II}LnB^{III}O_4$ та $Me^{II}_3LnB^{III}B^{IV}O_8$ є:

$$1,473 \leq \bar{R}_{A_{IX}} / \bar{R}_{B_{VI}} \leq 2,078,$$

$$0,523 \leq I_{AO} \leq 0,639,$$

а їх область існування у вигляді діаграми $\bar{R}_{A_{IX}} / \bar{R}_{B_{VI}} - I_{AO}$ наведена на рис. 1.

Аналіз величин геометричних факторів існування та кристалографічних характеристик одержаних нами нових $Me^{II}_3LnB^{III}B^{IV}O_8$ [7, 9, 10] і відомих $Me^{II}LnB^{III}O_4$ [1–4] свідчить про наявність залежності типу сингонії кристалічної ґратки одношарових сполук сімейства $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ із катіонами лужноземельних металів та РЗЕ в А-позиції ШПС від співвідношення $\bar{R}_{A_{IX}} / \bar{R}_{B_{VI}}$. Так, якщо $\bar{R}_{A_{IX}} / \bar{R}_{B_{VI}} > 1,75$, зазначені сполуки мають недеформовану тетрагональну ШПС, яка належить до просторової групи $I4/mmm$, а якщо $\bar{R}_{A_{IX}} / \bar{R}_{B_{VI}} < 1,75$, має місце зниження симетрії кристалічної ґратки до ромбічної (пр. гр. $Fmmm$, $Cmca$, $Abma$, $Pbca$).

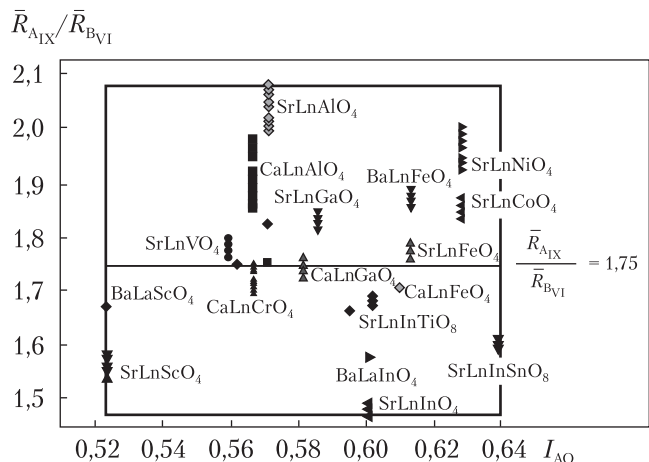
На основі результатів дослідження одержаних нами нових двошарових сполук та фаз складу $Me^{II}_2LnB^{III}B^{IV}O_7$, $BaLn_2ScInO_7$, $Me^{II}Ln_2Sc_{2-x}In_xO_7$, $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ [5, 6, 8, 11–13], а також даних робіт [1–4] про існування відомих двошарових сполук типу $Me^{II}Ln_2B^{III}O_7$ нами визначені умови існування більш ніж 50 двошарових представників сімейства сполук $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ загального складу

$Me^{II}Ln_2B^{III}O_7$ і $Me^{II}_2LnB^{III}B^{IV}O_7$ із катіонами лужноземельних металів та РЗЕ в А-позиції двошарової ШПС:

$$1,605 \leq \bar{R}_{A_{XII}} / \bar{R}_{B_{VI}} \leq 2,262,$$

$$0,519 \leq I_{AO} \leq 0,637,$$

Рис. 1. Область існування одношарових сполук складу $Me^{II}LnB^{III}O_4$ та $Me^{II}_3LnB^{III}B^{IV}O_8$ на діаграмі співвідношення іонних радіусів атомів типів А і В ($\bar{R}_{A_{IX}} / \bar{R}_{B_{VI}}$) – відносна іонність зв'язку А – О (I_{AO}). У роботі використана система кристалічних іонних радіусів [15]



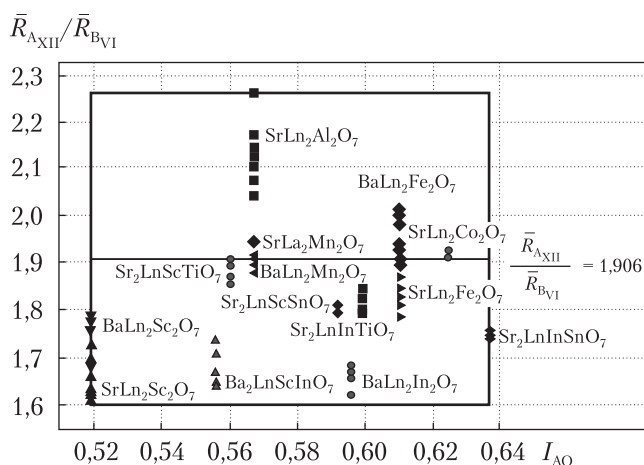


Рис. 2. Область існування двошарових сполук складу $\text{Me}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}_2\text{O}_7$ та $\text{Me}^{\text{II}}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_7$ на діаграмі співвідношення іонних радіусів атомів типів А і В ($\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}} / \bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}}$) – відносна іонність зв'язку А – О (I_{AO})

а їх область існування у вигляді діаграми $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}} / \bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} - I_{\text{AO}}$ наведена на рис. 2.

Аналіз області існування двошарових сполук та фаз складу $\text{Me}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}_2\text{O}_7$ і $\text{Me}^{\text{II}}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_7$ показав, що ступінь деформованості їх ШПС залежить від співвідношення розмірів атомів у А- і

В-позиціях ШПС та дав змогу визначити положення границі зміни типу симетрії їх кристалічної ґратки (див. рис. 2). Сполуки та фази складу $\text{Me}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$ та $\text{Me}^{\text{II}}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_7$ із значеннями співвідношення $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}} / \bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} > 1,906$ мають об'ємноцентровану тетрагональну ґратку (пр. гр. $I4/mmm$). При $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}} / \bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} < 1,906$ відбувається зниження симетрії тетрагональної ґратки від об'ємноцентрованої (пр. гр. $I4/mmm$) до примітивної (пр. гр. $P4_2/mnm$) і далі до ромбічної (пр. гр. $Fmmm$).

Одержані результати дають змогу оцінити можливість одержання нових сполук складу $(\text{Me}^{\text{II}}, \text{Ln})_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ шляхом зіставлення їх розрахованих величин $\bar{R}_{\text{A}_{\text{IX}}} / \bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}}$, $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}} / \bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}}$ та I_{AO} із визначеними нами умовами реалізації існуючих сполук цього типу. Зокрема, поза областю існування ШПС знаходяться одношаровий BaLaAlO_4 ($\bar{R}_{\text{A}_{\text{IX}}} / \bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} = 2,20$), двошарові $\text{CaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}} / \bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1,56$). Існування двошарових $\text{SrLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}} / \bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1,62$) та $\text{CaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}} / \bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1,66$) малоймовірно, оскільки вони знаходяться близько до межі існування ШПС сполук типу $\text{Me}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$, проте повністю не виключено.

Для існуючих сполук типу $(\text{Me}^{\text{II}}, \text{Ln})_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ не типова велика різниця розмірів атомів у А- та В-позиціях ШПС. Так, до цього часу не вдалося одержати одно- або двошарові сполуки $\text{CaLn}_n\text{B}_n^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ із великими атомами B^{III} (Sc, In), синтезовані індати $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$, а відповідні їм двошарові $\text{SrLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ досі отримати не вдалося. Ймовірна причина цього факту – деформація кристалічної ґратки сполук типу $(\text{Me}^{\text{II}}, \text{Ln})_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, яка з'являється при $\bar{R}_{\text{A}_{\text{IX}}} / \bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} < 1,75$ ($n = 1$) та $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}} / \bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} < 1,906$ ($n = 2$) (див. рис. 1, 2) і зростає зі зменшенням співвідношення $R_{\text{A}}/R_{\text{B}}$. Для Са-вмісних сполук $(\text{Ca}, \text{Ln})_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$) та $\text{SrLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ очікувана величина деформації ШПС, очевидно, вже перевищує межу її стабільності.

Одержані результати значно спрощують пошук нових шаруватих перовськітоподібних сполук сімейства $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ загального складу $(\text{Me}^{\text{II}}, \text{Ln})_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ і, безсумнівно, сприяють вирішенню задачі цілеспрямованого синтезу нових функціональних матеріалів на їх основі. Проте слід відзначити, що визначені умови існування сполук $(\text{Me}^{\text{II}}, \text{Ln})_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ з ШПС є необхідними, але недостатніми, оскільки деякі зразки, валовий склад яких їм відповідає, неодноразово. Основним компонентом переважної частини цих зразків є фаза із структурою перовськіту, що цілком очікувано, оскільки в координатах $\bar{R}_{\text{A}} / \bar{R}_{\text{B}} - I_{\text{AO}}$ поле спо-

лук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ знаходиться всередині значно більшої області сполук зі структурою перовськіту.

Сполуки типу $(Me^{II}, Ln)_{n+1}B_nO_{3n+1}$ є найбільш численною групою в сімействі сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ із ШПС, тому наведені в даній роботі результати можуть бути також використані для пошуку нових представників цього сімейства іншого складу.

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. doi: <https://doi.org/0.1021/cm010689m>
2. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 231 с.
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. Краєвська Я.А. Синтез, будова і властивості шаруватих оксидних сполук і фаз типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ та $A_nB_nO_{3n+1}$: дис. ... канд. хім. наук / Київський національний університет ім. Тараса Шевченка. Київ, 2010.
5. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Полубінський В.В. Синтез і кристалічна структура скандатоіндатів $BaLn_2ScInO_7$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$). *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2012. № 2. С. 158–163.
6. Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Полубінський В.В. Ізовалентне заміщення атомів скандію у двошарових скандатах Руддлессена – Поппера $A^{II}Ln_2Sc_2O_7$ ($A^{II} = Ba, Sr$). *Укр. хім. журн.* 2014. **80**, № 2. С. 75–78.
7. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Полубінський В.В. Синтез та кристалічна структура шаруватих перовськітів $Sr_3LnB^{III}SnO_8$ ($B^{III} = Sc, In$). *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2014. № 4. С. 133–138. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2014.04.133>
8. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Полубінський В.В. Синтез та кристалічна структура двошарових індотитанатів $Sr_2LnInTiO_7$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2014. № 6. С. 120–125. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2014.06.120>
9. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Полубінський В.В. Шаруваті перовськіти $Sr_3LnB^{III}TiO_8$ ($B^{III} = Sc, In$). *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2015. № 1. С. 125–130. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.01.125>
10. Titov Yu., Nedilko S., Chornii V., Scherbatskii V., Belyavina N., Markiv V., Polubinskii V. Crystal Structure and Luminescence of Layered Perovskites $Sr_3LnInSnO_8$. *Sol. State Phenomena.* 2015. **230**. P. 67–72. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.67>
11. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Полубінський В.В. Синтез та кристалічна структура шаруватих скандатотитанатів $Sr_3LnScTiO_7$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2015. № 2. С. 130–136. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.02.130>
12. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Полубінський В.В. Нові сполуки $Sr_2LnB^{II-III}SnO_7$ ($B^{III} = Sc, In$) з двошаровою перовскітоподібною структурою. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2015. № 4. С. 117–122. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.04.117>
13. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В. Кристалічна структура ізовалентно заміщених шаруватих індатів $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2016. № 6. С. 95–102. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.06.095>
14. Бацанов С.С. Система электроотрицательностей и эффективные заряды атомов для кристаллических соединений. *Журн. неорганической химии.* 1975. **20**, № 10. С. 2595–2600.
15. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976. **A32**, № 5. P. 751–767.

Надійшло до редакції 15.05.2017

REFERENCES

1. Schaak, R. E. & Mallouk, T. E. (2002). Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions. *Chem. Mater.*, 14, No. 4, pp.1455-1471. doi: <https://doi.org/10.1021/cm010689m>
2. Alexandrov, K. S. & Beznosikov, B. V. (2004). Perovskites. The present and future. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN (in Russian).
3. Zvereva, I. A. (2005). Ordering of cations and stability of perovskite-like layered oxides with heterovalent isomorphism (Unpublished Doctoral thesis). St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia (in Russian).
4. Krayevska, Ya. A. (2010). Synthesis, structure and properties of layered oxide compounds and phases $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ and $A_nB_nO_{3n+1}$ type (Unpublished candidate thesis). Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine (in Ukrainian).
5. Titov, Yu. A., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S. & Polubinskii, V. V. (2012). Synthesis and crystal structure of scandatoindates $BaLn_2ScInO_7$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$). *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 2, pp. 158-163 (in Ukrainian).
6. Titov, Yu. A., Slobodyanik, M. S. & Polubinskii, V. V. (2014). Isovalent substitution of scandium atoms in two-layer scandates of Ruddlesden – Popper $A^{II}Ln_2Sc_2O_7$ ($A^{II} = Ba, Sr$). *Ukr. Khim. Zhurn.*, 80, No. 2, 75-78 (in Ukrainian).
7. Titov, Yu. A., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S. & Polubinskii, V. V. (2014). Synthesis and crystal structure of layer perovskites $Sr_3LnB^{III}SnO_8$ ($B^{III} = Sc, In$). *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 4, pp. 133-138 (in Ukrainian). doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2014.04.133>
8. Titov, Yu. A., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S. & Polubinskii, V. V. (2014). Synthesis and crystal structure of two-layer indotitanates $Sr_2LnInTiO_7$. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 6, pp. 120-125 (in Ukrainian). doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2014.06.120>
9. Titov, Yu. A., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S. & Polubinskii, V. V. (2015). Layer perovskites $Sr_3LnB^{III}TiO_8$ ($B^{III} = Sc, In$). *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 1, pp. 125-130 (in Ukrainian). doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.01.125>
10. Titov, Yu., Nedilko, S., Chornii, V., Scherbatskii, V., Belyavina, N., Markiv, V. & Polubinskii, V. (2015). Crystal Structure and Luminescence of Layered Perovskites $Sr_3LnInSnO_8$. *Sol. State Phenomena*, 230, pp. 67-72. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.67>
11. Titov, Yu. A., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S. & Polubinskii, V. V. (2015). Synthesis and crystal structure of layer scandotitanates $Sr_2LnScTiO_7$. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 2, pp. 130-136 (in Ukrainian). doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.02.130>
12. Titov, Yu. A., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S. & Polubinskii, V. V. (2015). New compounds $Sr_2LnB^{III}SnO_7$ ($B^{III} = Sc, In$) with two-layer perovskite-like structure. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 4, pp. 117-122 (in Ukrainian). doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.04.117>
13. Titov, Yu. A., Belyavina, N. M., Slobodyanik, M. S. & Chumak, V. V. (2016). Crystal structure of isovalent substituted layered indates $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 6, pp. 95-102 (in Ukrainian). doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.06.095>
14. Batsanov, S. S. (1975). System of electronegativities and effective charges of atoms for crystal compounds. *Zhurn. neorgan. khim.*, 20, No. 10, pp. 2595-2600 (in Russian).
15. Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.*, A32, No. 5, pp. 751-767.

Received 15.05.2017

Ю.А. Титов, Н.С. Слободяник, В.В. Полубинский

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

E-mail: tit@univ.kiev.ua

УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ ОДНО- И ДВУСЛОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $(Me^{II}, Ln)_{n+1}B_nO_{3n+1}$

На основе анализа и обобщения данных о синтезованных авторами и известных соединениях типа $(Me^{II}, Ln)_{n+1}B_nO_{3n+1}$ со слоистой перовскитоподобной структурой (СПС) определены необходимые условия существования соединений и фаз состава $(Me^{II}, Ln)_{n+1}B_n^{III}O_{3n+1}$ и $(Me^{II}, Ln)_{n+1}(B^{III}, B^{IV})_nO_{3n+1}$ ($n = 1$ и 2) со СПС, учитывающие соотношения размеров атомов и величины ионности связей $A - O$, $B - O$ в кристаллах и существенно упрощающие направленный поиск новых слоистых перовскитоподобных соединений и фаз типа $(Me^{II}, Ln)_{n+1}B_nO_{3n+1}$.

Ключевые слова: соединения типа $(Me^{II}, Ln)_{n+1}B_nO_{3n+1}$, слоистая структура, условия существования.

Y.A. Titov, M.S. Slobodyanik, V.V. Polubinskii

Taras Shevchenko National University of Kiev

E-mail: tit@univ.kiev.ua

CRITERIA OF EXISTENCE OF ONE- AND TWO-LAYER COMPOUNDS $(Me^{II}, Ln)_{n+1}B_nO_{3n+1}$

On the basis of the analysis and the generalization of data on the synthesized by the authors and known $(Me^{II}, Ln)_{n+1}B_nO_{3n+1}$ -type compounds with layered perovskite-like structure (LPS), the necessary conditions of existence of compounds and phases compositions $(Me^{II}, Ln)_{n+1}B_n^{III}O_{3n+1}$ and $(Me^{II}, Ln)_{n+1}(B^{III}, B^{IV})_nO_{3n+1}$ ($n = 1$ and 2) with LPS are determined. They account for the ratio of the size of atoms and the ionicity of bonds $A - O$ and $B - O$ in crystals and substantially simplify the directed search for new layered perovskite-like compounds and $(Me^{II}, Ln)_{n+1}B_nO_{3n+1}$ -type phases.

Keywords: $(Me^{II}, Ln)_{n+1}B_nO_{3n+1}$ -type compounds, layered structure, criteria of existence.