

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.02.068>

УДК 548.312.3

Ю.О. Тітов¹, М.С. Слободяник¹,
В.В. Чумак², М.В. Тимошенко¹

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

² Житомирський державний університет ім. Івана Франка

E-mail: tit@univ.kiev.ua

Природа $SrLn_2B^{IV}B^{III}O_7$ ($Ln = La-Sm$, $B^{IV} = Ti, Sn$, $B^{III} = Sc, In$) з шаруватою перовськітоподібною структурою

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником

Методами порошкової рентгенівської дифрактометрії та нелінійної оптики визначені області існування і кристалографічні характеристики фаз з двошаровою структурою в системах $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_2B^{III}_xO_7$ ($Ln = La-Tb$, $B^{IV} = Sn, Ti$, $B^{III} = Sc, In$). Встановлено утворення неперервної області фаз з двошаровою структурою в системах $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}Sc_xO_7$ ($Ln = La-Sm$), $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}Sc_xO_7$ ($Ln = La, Pr$) та обмеженої ($0 \leq x \leq 1$) області фаз з двошаровою структурою в системах $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}In_xO_7$ ($Ln = La-Sm$) і $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}In_xO_7$ ($Ln = La, Pr$). У решті систем $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_2B^{III}_xO_7$ зафіксовано існування неширокої (величина x значно менше 1) області фаз з двошаровою структурою на основі $Sr_3B_2^{IV}O_7$. Характер фазових співвідношень у системах $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}Sc_xO_7$ ($Ln = La-Sm$), $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}Sc_xO_7$ ($Ln = La, Pr$) і лінійний тип концентраційних залежностей параметрів елементарних комірок фаз з двошаровою структурою свідчить про те, що склад фаз $Sr_2LnTiScO_7$ ($Ln = La-Sm$) та $Sr_2LnSnScO_7$ ($Ln = La, Pr$) являє собою звичайну точку в неперервному ряду твердих розчинів псевдобінарних систем $Sr_3B_2^{IV}O_7-SrLn_2Sc_2O_7$ ($B^{IV} = Ti, Sc$). Обмеженість можливості заміщення атомів стронцію і титану в системах $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}In_xO_7$ ($Ln = La-Sm$) та $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}In_xO_7$ ($Ln = La, Pr$) значенням $x = 1$ дає підстави для обґрунтованого припущення, що титанатоінданти $Sr_2LnTiInO_7$ ($Ln = La-Sm$) та станатоінданти $Sr_2LnSnInO_7$ ($Ln = La, Pr$) являють собою індивідуальні сполуки з двошаровою структурою. Цей висновок підтверджується також можливістю їх утворення шляхом "дорощування" другого шару октаєдрів InO_6 у одношаровому перовськітоподібному блоці сполуки $Sr_2B^{IV}O_4$ ($B^{IV} = Ti, Sn$) перовськітом $LnInO_3$: $Sr_2B^{IV}O_4 + LnInO_3 = Sr_2LnB^{IV}InO_7$.

Ключові слова: шарувата перовськітоподібна структура, ізоморфізм, рентгенівська порошкова дифрактометрія.

Особливості будови шаруватої перовськітоподібної структури (ШПС) оксидних сполук загального складу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ (наявність безпосередньо не зв'язаних між собою перовськітоподібних блоків завтовшки в n шарів октаєдрів BO_6) обумовлюють наявність у них ряду практично важливих властивостей — фотокаталіз, іонообмінні, резистивні, люмінесцентні

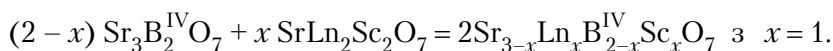
© Ю.О. Тітов М.С. Слободяник, В.В. Чумак, М.В.Тимошенко, 2020

та ін. [1], у зв'язку з чим одержання нових представників цього сімейства є, безперечно, актуальним завданням.

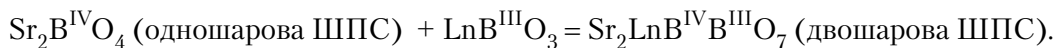
Одними із перспективних представників цього сімейства сполук є одно- і двошарові індіє- та скандієвмісні сполуки типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ завдяки наявності у них комплексу електрофізичних [1–4] та оптичних [5] властивостей. Зокрема, кераміка на основі скандатів $A_{n+1}Sc_nO_{3n+1}$ за чутливістю й швидкодієністю не поступається вже існуючим керамічним датчикам вологості [2, 3], а шаруваті індати $La_{1-x}Sr_{1+x}InO_{4-d}$ можуть використовуватись як сенсори кисню та тверді електроліти у твердотільних паливних комірках, показуючи високий ступінь гнучкості в управлінні електричними і транспортними властивостями [4]. Проте обмежене число досі відомих індіє- та скандієвмісних сполук і фаз типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з ШПС не давало змоги встановити для них взаємозв'язки склад – структура – властивості й обмежувало можливості створення на їх основі матеріалів із наперед заданими характеристиками.

У літературі є дані про можливість синтезу та кристалічну структуру двошарових представників сімейства сполук $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ складу $Sr_2LnTiB^{III}O_7$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, B^{III} = Sc, In$) та $Sr_2LnSnB^{III}O_7$ ($Ln = La, Pr, B^{III} = Sc, In$) [6–8], проте систематичного дослідження їх природи в цих роботах не проводилося.

З одного боку, зразки складу $Sr_2LnB^{IV}ScO_7$ ($B^{IV} = Ti, Sn$) можуть являти собою еквімолярний твердий розчин у псевдобінарній системі з двох сполук з двошаровою ШПС – $Sr_3B_2^{IV}O_7$ ($B^{IV} = Ti, Sn$) та $SrLn_2Sc_2O_7$:



З іншого боку, одним із шляхів утворення нових оксидних сполук з двошаровою ШПС є дорощування в одношаровому перовськітоподібному блоці ШПС сполуки типу A_2BO_4 другого шару октаєдрів BO_6 перовськітом ABO_3 за рівняннями



У цьому випадку зразки складу $Sr_2LnB^{IV}B^{III}O_7$ з двошаровою ШПС являють собою нові індивідуальні сполуки в псевдобінарних системах $SrLnB^{III}O_4 + SrB^{IV}O_3$ або $Sr_2B^{IV}O_4 + LnB^{III}O_3$.

У зв'язку з невизначеністю належності двошарових представників сімейства сполук $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ складу $Sr_2LnB^{IV}B^{III}O_7$ до числа індивідуальних сполук чи твердих розчинів – мета даного дослідження полягала у встановленні областей існування фаз з двошаровою ШПС у системах $Sr_{3-x}Ln_xB_{2-x}^{IV}B_x^{III}O_7$ та визначенні на підставі характеру фазових співвідношень і типу концентраційних залежностей їх кристалографічних параметрів природи $Sr_2LnB^{IV}B^{III}O_7$ ($B^{IV} = Ti, Sn, B^{III} = Sc, In$) з ШПС.

Синтез $Sr_{3-x}Ln_xB_{2-x}^{IV}Sc_xO_7$ ($Ln = La-Tb, B^{IV} = Ti, Sn$) із двошаровою ШПС проводився за керамічною технологією (послідовна термообробка при 1570 К ($\tau = 3 + 3$ год) з проміжними перешихтовками) шляхом взаємодії попередньо синтезованих двошарових перовськітів $SrLn_2Sc_2O_7$ та $Sr_3B_2^{IV}O_7$.

Вихідні прекурсори $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Tb}$) і $\text{Sr}_3\text{B}_2^{\text{IV}}\text{O}_7$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Sn}$) синтезували термообробкою відповідно спільно закристалізованих нітратів [9] та спільно осаджених гідроксикарбонатів [10].

Аналогічний спосіб синтезу використаний і для одержання $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{B}_{2-x}^{\text{IV}}\text{In}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Tb}$, $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Sn}$), проте, як показано в [11], індати $\text{SrLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ з двошаровою ШПС не існують. Тому в цьому випадку другим прекурсором слугували синтезовані термообробкою (1570 К) спільно закристалізованих нітратів неодноразовні зразки валового складу “ $\text{SrLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ”, основною складовою яких є фаза зі структурою ромбічного перовськіту на основі LnInO_3 .

Рентгенівські дифракційні спектри полікристалічних зразків записано на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 в дискретному режимі (крок сканування $0,02^\circ$, експозиція в точці 2 с, інтервал кутів $2\theta = 20\div 75^\circ$) на мідному фільтрованому (дуговий графітовий монохроматор перед лічильником) CuK_α випромінюванні. Управління процесом зйомки та збором інформації, початкова обробка дифрактограм виконані з використанням апаратно-програмного комплексу як описано в [12].

Інтенсивність сигналу другої гармоніки $I_{2\omega}$ ($\lambda = 0,532$ мкм) ІАГ – Nd лазерного випромінювання ($\lambda = 1,064$ мкм) досліджували на полікристалічних зразках як описано раніше [13].

Рентгенографічне дослідження одержаних за вищенаведеними схемами зразків валового складу $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Tb}$) показало утворення неперервної ($0 \leq x \leq 2$) області титанатоскандатів $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_7$ з двошаровою ШПС в чотирьох системах з $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$. Їх дифрактограми подібні дифрактограмам двошарових сполук $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [14] та $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ [10].

У решті досліджуваних систем $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) зафіксовано утворення двох типів фазових областей: обмеженої області фаз з двошаровою ШПС (при $x < 0,5$) і двофазної області ($x > 0,5$), яка складається з фази з двошаровою ШПС та фази зі структурою перовськіту.

Дифрактограми двошарових титанатоскандатів $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) задовільно індексуються в тетрагональній ($x < 0,25$) і в ромбічній ($x \geq 0,25$) сингоніях. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_7$ з ШПС, а також незначна інтенсивність сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання ІАГ : Nd-лазера ($I_{2\omega}$ для $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) ($0 \leq x \leq 2$) з ШПС не перевищує $0,01 I_{2\omega}$ для нецентросиметричної сполуки $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$) відповідають таким центросиметричним просторовим групам: $I4/mmm$ ($x < 0,25$) та $Fmmm$ ($x \geq 0,25$).

Рентгенофазовий аналіз термооброблених зразків систем $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_7$ показав утворення неперервної області станатоскандатів з двошаровою ШПС лише в системах з $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$. У решті олововмісних систем $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}-\text{Tb}$) зафіксовано існування обмеженої області фаз з двошаровою ШПС на основі $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$. У разі перевищення межі заміщення атомів стронцію та олова на дифрактограмах фаз валового складу $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}-\text{Tb}$) спостерігається значне підвищення інтенсивностей відбиттів, притаманних структурі перовськіту, що може бути обумовлено наявністю в цих зразках фази зі структурою перовськіту на основі SrSnO_3 або LnScO_3 й істотно ускладнює точне визначення величини межі області фаз з ШПС.

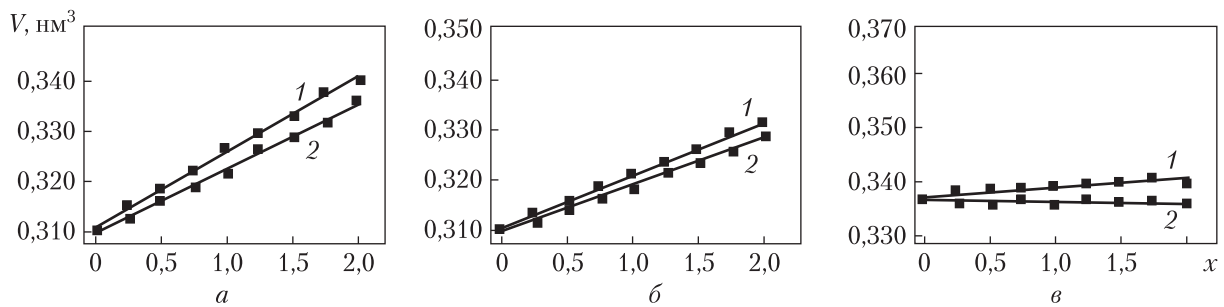


Рис. 1. Залежності об'єму приведених тетрагональних комірок $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}Sc_xO_7$ від ступеня заміщення атомів стронцію і титану (*a*: 1 – $Ln = La$, 2 – $Ln = Pr$; *б*: 1 – $Ln = Nd$, 2 – $Ln = Sm$) та $Sr_{3-x}La_xSn_{2-x}Sc_xO_7$ (*в*: 1 – $Ln = La$, 2 – $Ln = Pr$)

Дифрактограми двошарових станатоскандатів $Sr_{3-x}La_xSn_{2-x}Sc_xO_7$ ($0 \leq x \leq 2$) та $Sr_{3-x}Pr_xSn_{2-x}Sc_xO_7$ ($x < 0,25$) проіндексовані в ромбічній сингонії, а індексування дифрактограм $Sr_{3-x}Pr_xSn_{2-x}Sc_xO_7$ ($x \geq 0,25$) показало належність їх ШПС до тетрагональної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}Sc_xO_7$ ($Ln = La, Pr$), а також незначні значення величини $I_{2\omega}$ (менші $0,01 I_{2\omega}$ для нецентросиметричного $La_4Ti_4O_{14}$) свідчать про належність їх ШПС до центросиметричних просторових груп – *Cmcm* для $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}Sc_xO_7$ ($Ln = La, Pr$) ($x < 0,25$), *Fmmm* для $Sr_{3-x}La_xSn_{2-x}Sc_xO_7$ ($x \geq 0,25$) та $P4_2/mnm$ для $Sr_{3-x}Pr_xSn_{2-x}Sc_xO_7$ ($x \geq 0,25$).

Враховуючи належність ШПС $Sr_{3-x}Ln_xB_{2-x}^{IV}B^{III}O_7$ до різних (тетрагональної або ромбічної) сингоній, для побудови залежностей $V_{ел.ком.} = f(x)$ нами була використана приведена тетрагональна комірка, яка зв'язана з ромбічною коміркою такими співвідношеннями: $a_T = (a_p + b_p)/2\sqrt{2}$, $c_T = c_p$.

Відсутність відхилень від закону Вегарда на залежностях об'ємів приведених елементарних тетрагональних комірок шаруватих титанатоскандатів $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}Sc_xO_7$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$) та станатоскандатів $Sr_{3-x}La_xSn_{2-x}Sc_xO_7$ ($Ln = La, Pr$) з $0 < x < 2$ від ступеня заміщення атомів стронцію і титану (рис. 1) вказує на те, що за своєю природою вони являють собою неперервні ряди твердих розчинів у псевдобінарних системах $Sr_3B^{IV}_2O_7-SrLn_2Sc_2O_7$.

Результати рентгенографічного дослідження термооброблених зразків валового складу $Sr_{3-x}Ln_xB_{2-x}^{IV}In_xO_7$ ($Ln = La-Tb, B^{IV} = Ti, Sn$) показали, що найбільший ($0 \leq x \leq 1$) інтервал існування $Sr_{3-x}Ln_xB_{2-x}^{IV}In_xO_7$ з двошаровою ШПС спостерігається у випадках $Ln = La, Pr, Nd$ і Sm для $B^{IV} = Ti$ та $Ln = La, Pr$ для $B^{IV} = Sn$. Якщо ступінь гетеровалентного заміщення більше одиниці, зразки систем $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}In_xO_7$ ($Ln = La-Sm$) та $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}In_xO_7$ ($Ln = La, Pr$) неодноразові, містять додаткові фази зі структурами типу перовськіту та зі структурою типу $CaFe_2O_4$, кількість яких збільшується зі зростанням величини x .

Дифрактограми двошарових $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}In_xO_7$ ($Ln = La-Sm$) ($0 \leq x \leq 2$) та $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}In_xO_7$ ($Ln = La, Pr$) ($x \geq 0,25$) задовільно індексуються в тетрагональній сингонії, а дифрактограми $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}In_xO_7$ ($Ln = La, Pr$) з $x < 0,25$ проіндексовані в ромбічній сингонії. Аналіз систематика погасань на дифрактограмах і нелінійно-оптичних параметрів (величин $I_{2\omega}$) зразків дає підстави для віднесення їх ШПС до центросиметричних просторових груп – $P4_2/mnm$ для $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}In_xO_7$ ($Ln = La-Sm$) та $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}In_xO_7$ ($Ln = La, Pr$) з $x \geq 0,25$,

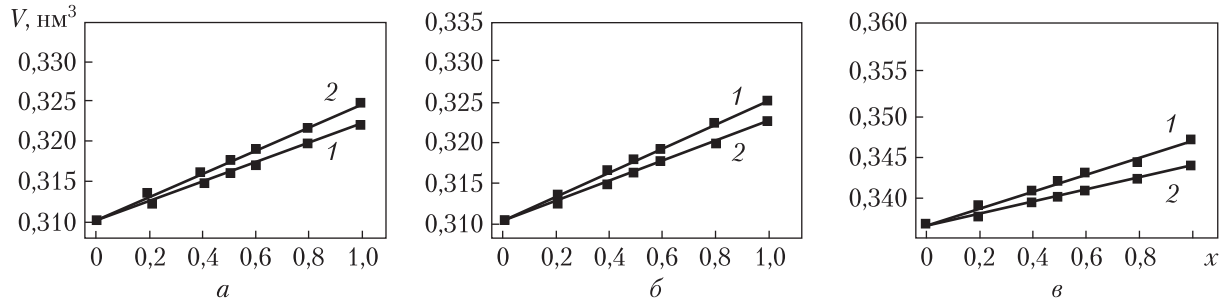


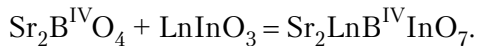
Рис. 2. Залежності об'єму приведених тетрагональних комірок $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ від ступеня заміщення атомів стронцію і титану (*а*: 1 – Ln = La, 2 – Ln = Pr; *б*: 1 – Ln = Nd, 2 – Ln = Sm) та $\text{Sr}_{3-x}\text{La}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_7$ (*в*: 1 – Ln = La, 2 – Ln = Pr)

$I4/mmm$ для $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ (Ln = La–Sm) з $x < 0,25$ та $Cmcm$ для $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ (Ln = La, Pr) з $x < 0,25$.

У решті досліджуваних систем $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ (Ln = Eu, Gd, Tb) та $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) зафіксовано утворення неширокої ($x < 0,5$) обмеженої області фаз з двошаровою ШПС на основі $\text{Sr}_3\text{B}_2^{\text{IV}}\text{O}_7$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Sn}$) і неодноразної області, яка містить фази зі структурами перовськіту, двошарової ШПС та зі структурою типу CaFe_2O_4 .

Прямо пропорційний, лінійний характер залежностей об'ємів приведених елементарних тетрагональних комірок шаруватих титанатоіндатів $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ (Ln = La–Sm) і станатоіндатів $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ (Ln = La, Pr) ($0 < x < 1$) від ступеня заміщення атомів стронцію та титану (рис. 2) відповідає закону Вегарда і свідчить про те, що за своєю природою вони являють собою неперервні ряди твердих розчинів у псевдобінарних системах $\text{Sr}_3\text{B}_2^{\text{IV}}\text{O}_7$ – $\text{Sr}_2\text{LnTiInO}_7$.

Обмеженість можливості гетеровалентного заміщення атомів стронцію і титану в системах $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ (Ln = La – Sm) та $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ (Ln = La, Pr) значенням $x = 1$ дає підстави для обґрунтованого припущення про те, що титанатоіндати $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) і станатоіндати $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ (Ln = La, Pr) з $x = 1$ за своєю природою являють собою індивідуальні сполуки $\text{Sr}_2\text{LnTiInO}_7$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) та $\text{Sr}_2\text{LnSnInO}_7$ (Ln = La, Pr) з двошаровою ШПС. Як зазначено раніше, у такому випадку їх утворення повинно бути можливе також шляхом “дорощування” другого шару октаєдрів InO_6 у одношаровому перовськітоподібному блоці $\text{Sr}_2\text{B}_2^{\text{IV}}\text{O}_4$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Sn}$) перовськітом LnInO_3 :



Дійсно, термообробка при 1570 К ($\tau = 2$ год + 2 год) еквімолярної механічної суміші $\text{Sr}_2\text{B}_2^{\text{IV}}\text{O}_4$ з одношаровою ШПС і перовськіту LnInO_3 спричиняє утворення $\text{Sr}_2\text{LnTiInO}_7$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) та $\text{Sr}_2\text{LnSnInO}_7$ (Ln = La, Pr) із двошаровою ШПС.

Таким чином, характер фазових співвідношень і концентраційних залежностей кристалографічних параметрів елементарних комірок фаз з двошаровою ШПС в системах $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{B}_{2-x}^{\text{IV}}\text{B}_x^{\text{III}}\text{O}_7$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$, $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Sn}, \text{Ti}$) свідчить про те, що за своєю природою $\text{Sr}_2\text{LnTiScO}_7$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) та $\text{Sr}_2\text{LnSnScO}_7$ (Ln = La, Pr) є твердими розчинами, а $\text{Sr}_2\text{LnTiInO}_7$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) та $\text{Sr}_2\text{LnSnInO}_7$ (Ln = La, Pr) належать до індивідуальних сполук з двошаровою ШПС.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 231 с.
2. Kim I.S., Kawaji H., Itoh M., Nakamura T. Structural and dielectric studies on the new series of layered compounds, strontium lanthanum scandium oxides. *Mat. Res. Bull.* 1992. **27**, № 10. P. 1193–1203. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90227-Q](https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90227-Q)
3. Kim I.S., Nakamura T., Itoh M. Humidity sensing effects of the layered oxides $SrO \cdot (LaScO_3)_n$ ($n = 1, 2, \infty$). *J. Ceram. Soc. Jap.* 1993. **101**, № 7. P. 800–803. <https://doi.org/10.2109/jcersj.101.800>
4. Kato S., Ogasawara M., Sugai M., Nakata S. Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite $La_{1-x}Sr_{1+x}InO_{4-d}$. *Solid state ionics*. 2002. **149**, № 1–2. P. 53–57. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00138-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00138-8)
5. Titov Yu., Nedilko S.G., Chornii V., Scherbatskii V., Belyavina N., Markiv V., Polubinskii V. Crystal structure and luminescence of layered perovskites $Sr_3LnInSnO_8$. *Solid State Phenomena*. 2015. **230**. P. 67–72. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.67>
6. 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. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2014.06.120>
7. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Полубінський В.В. Синтез та кристалічна структура шаруватих скандатотитанатів $Sr_2LnScTiO_7$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2015. № 2. С. 130–136. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.02.130>
8. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Полубінський В.В. Нові сполуки $Sr_2LnB^{III}SnO_7$ ($B^{III} = Sc, In$) з двошаровою перовськітоподібною структурою. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2015. № 4. С. 117–122. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.04.117>
9. Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Краєвська Я.А., Чумак В.В. Особливості утворення шаруватих скандатів $(SrO)(LaScO_3)_n$ із систем сумісноосаджених гідроксидоксалатів та закриталізованих нітратів. *Укр. хим. журн.* 2008. **74**, № 9. С. 34–39.
10. Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Краєвська Я.А. Особливості утворення і ізоморфізм сполук Рудлесдена–Попера типу $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($B = Sn, Ti$, $n = 1, 2$). *Укр. хим. журн.* 2008. **74**, № 7. С. 17–22.
11. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Краєвська Я.А., Ящук В.П. Синтез та кристалічна структура $BaLn_2In_2O_7$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2010. № 1. С. 148–154.
12. Dashevskiy M., Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N. Phase transformations in equiatomic Y–Cu powder mixture at mechanical milling. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2017. **39**, № 4. P. 541–552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>
13. Леонов А.П., Стефанович С.Ю., Веневцев Ю.Н. Развитие методов ГВГ для выявления и изучения нецентросимметричных фаз на поликристаллических образцах. *Получение и применение сегнетоматериалов в народном хозяйстве*. Москва: Изд-во Московского дома научно-технической пропаганды, 1984. С. 21–26.
14. 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.

Надійшло до редакції 21.11.2019

REFERENCES

1. Alexandrov, K. C. & Beznosikov, B. V. (2004). Perovskites. Present and future. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN (in Russian).
2. Kim, I. S., Kawaji, H., Itoh, M. & Nakamura, T. (1992). Structural and dielectric studies on the new series of layered compounds, strontium lanthanum scandium oxides. *Mat. Res. Bull.*, 27, No. 10, pp. 1193-1203. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90227-Q](https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90227-Q)
3. Kim, I. S., Nakamura, T. & Itoh, M. (1993). Humidity sensing effects of the layered oxides $SrO \cdot (LaScO_3)_n$ ($n = 1, 2, \infty$). *J. Ceram. Soc. Jap.*, 101, No. 7, pp. 800-803. <https://doi.org/10.2109/jcersj.101.800>

4. Kato, S., Ogasawara, M., Sugai, M. & Nakata, S. (2002). Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{InO}_{4-d}$. *Solid state ionics*, 149, No. 1-2, pp. 53-57. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00138-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00138-8)
5. Titov, Yu., Nedilko, S. G., Chornii, V., Scherbatskii, V., Belyavina, N., Markiv, V. & Polubinskii, V. (2015). Crystal structure and luminescence of layered perovskites $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$. *Solid State Phenomena*, 230, pp. 67-72. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.67>
6. Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S. & Polubinskii, V. V. (2014). Synthesis and crystal structure of two-layer indotitanates $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 6, pp. 120-125 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2014.06.120>
7. Titov Y.A., Belyavina, N.M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S. & Polubinskii, V. V. (2015). Synthesis and crystal structure of layer scandotitanates $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 2, pp. 130-136 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.02.130>
8. Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S. & Polubinskii, V. V. (2015). New compounds $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc, In}$) with two-layer perovskite-like structure. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 4, pp. 117-122 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.04.117>
9. Titov, Y. A., Slobodyanik, M. S., Krayevska, Ya. A. & Chumak, V. V. (2008). Peculiarities of formation of slab scandates $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$ from the systems of co-precipitated hydroxy-oxalates and crystallized nitrates. *Ukr. Khim. Zhurn.*, 74, No. 9, pp. 34-39 (in Ukrainian).
10. Titov, Y. A., Slobodyanik, M. S. & Krayevska, Ya. A. (2008). Peculiarities of formation and isomorphism of Ruddlesden – Popper compounds $\text{Sr}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ -type ($\text{B} = \text{Sn, Ti, } n = 1, 2$). *Ukr. Khim. Zhurn.*, 74, No. 7, pp. 17-22 (in Ukrainian).
11. 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).
12. 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>
13. Leonov, A. P., Stefanovich, S. Yu. & Venevtsev, Yu. N. (1984). The development of second harmonic generation methods for identifying and studying noncentrosymmetric phases on polycrystalline samples. In *Preparation and application of ferroelectrics in industry* (pp. 21-26). Moscow: Izd-vo Moscovskogo Doma Nauchno-Tekhnicheskoy Propagandy (in Russian).
14. 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).

Received 21.11.2019

Ю.А.Титов¹, Н.С.Слободяник¹,
В.В.Чулак², М.В.Тимошенко¹

¹ Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

² Житомирский государственный университет им. Ивана Франко

E-mail: tit@univ.kiev.ua

ПРИРОДА $\text{SrLn}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La–Sm}$, $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Ti, Sn}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc, In}$)
СО СЛОИСТОЙ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

Методами порошковой рентгеновской дифрактометрии и нелинейной оптики определены области существования и кристаллографические характеристики фаз с двухслойной структурой в системах $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{B}_{2-x}^{\text{IV}}\text{B}_x^{\text{III}}\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La–Tb}$, $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Sn, Ti}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc, In}$). Установлено образование непрерывной области фаз с двухслойной структурой в системах $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La–Sm}$), $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr}$) и ограниченной ($0 \leq x \leq 1$) области фаз с двухслойной структурой в системах $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La–Sm}$) и $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr}$). В остальных системах $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{B}_{2-x}^{\text{IV}}\text{B}_x^{\text{III}}\text{O}_7$ зафиксировано существование неширокой (величина x значительно меньше 1) области фаз с двухслойной структурой на основе $\text{Sr}_3\text{B}_2^{\text{IV}}\text{O}_7$. Характер фазовых соотношений в системах $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La–Sm}$),

$Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}Sc_xO_7$ ($Ln = La, Pr$) и линейный тип концентрационных зависимостей параметров элементарных ячеек фаз с двухслойной структурой указывает на то, что состав фаз $Sr_2LnTiScO_7$ ($Ln = La-Sm$) и $Sr_2LnSnScO_7$ ($Ln = La, Pr$) представляет собой обычную точку в непрерывном ряду твердых растворов псевдобинарных систем $Sr_3B_2^{IV}O_7 - SrLn_2Sc_2O_7$ ($B^{IV} = Ti, Sc$). Ограничение возможности замещения атомов стронция и титана в системах $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}In_xO_7$ ($Ln = La-Sm$) и $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}In_xO_7$ ($Ln = La, Pr$) значением $x = 1$ дает основание для аргументированного предположения, что титанатоиндаты $Sr_2LnTiInO_7$ ($Ln = La-Sm$) и станнатоиндаты $Sr_2LnSnInO_7$ ($Ln = La, Pr$) представляют собой индивидуальные соединения с двухслойной структурой. Этот вывод подтверждается также возможностью их образования путем “дорашивания” второго слоя октаэдров InO_6 в однослойном перовскітоподобном блоке соединения $Sr_2B^{IV}O_4$ ($B^{IV} = Ti, Sn$) перовскітом $LnInO_3$: $Sr_2B^{IV}O_4 + LnInO_3 = Sr_2LnB^{IV}InO_7$.

Ключевые слова: слоистая перовскітоподобная структура, изоморфизм, рентгеновская порошковая дифрактометрия.

Y.A. Titov¹, M.S. Slobodyanik¹,
V.V. Chumak², M.V. Timoshenko¹

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv

² Zhytomyr Ivan Franko State University

E-mail: tit@univ.kiev.ua

THE NATURE OF $SrLn_2B^{IV}B^{III}O_7$ ($Ln = La-Sm$, $B^{IV} = Ti, Sn$, $B^{III} = Sc, In$) WITH SLAB PEROVSKITE-LIKE STRUCTURE

The areas of existence and crystallographic characteristics of phases with a two-slab structure in the $Sr_{3-x}Ln_xB_{2-x}^{IV}B_x^{III}O_7$ ($Ln = La-Tb$, $B^{IV} = Sn, Ti$, $B^{III} = Sc, In$) have been defined by X-ray powder diffraction and nonlinear optics methods. The continuous phase area formation with a two-slab structure in the $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}Sc_xO_7$ ($Ln = La-Sm$), $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}Sc_xO_7$ ($Ln = La, Pr$) systems and a limited ($0 \leq x \leq 1$) phase area with a two-slab structure in the $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}In_xO_7$ ($Ln = La-Sm$) and $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}In_xO_7$ ($Ln = La, Pr$) systems have been established. In other $Sr_{3-x}Ln_xB_{2-x}^{IV}B_x^{III}O_7$ systems, a rather narrow (x value is significantly less than 1) phase area formation with a two-slab structure based on $Sr_3B_2^{IV}O_7$ has been observed. The nature of the phase relations in the $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}Sc_xO_7$ ($Ln = La-Sm$), $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}Sc_xO_7$ ($Ln = La, Pr$) systems and the linear type of concentration dependences of the parameters of the unit cell phases with a two-slab structure indicate that the compositions of $Sr_2LnTiScO_7$ ($Ln = La-Sm$) and $Sr_2LnSnScO_7$ ($Ln = La, Pr$) phases represent a common point in a continuous series of solid solutions of the pseudobinary $Sr_3B_2^{IV}O_7 - SrLn_2Sc_2O_7$ ($B^{IV} = Ti, Sc$) systems. The restrictions of the possibility of the substitution of strontium and titanium atoms in the $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}In_xO_7$ ($Ln = La-Sm$) and $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}In_xO_7$ ($Ln = La, Pr$) systems with the value $x = 1$ gives grounds for the well-reasoned assumption that the titanatoindates $Sr_2LnTiInO_7$ ($Ln = La-Sm$) and stannatoindates $Sr_2LnSnInO_7$ ($Ln = La, Pr$) represent individual compounds with a two-slab structure. This conclusion is also confirmed by the possibility of their formation by “growing” a second layer of InO_6 octahedra in a single-slab perovskite-like block of the $Sr_2B^{IV}O_4$ compound ($B^{IV} = Ti, Sn$) with $LnInO_3$ perovskite: $Sr_2B^{IV}O_4 + LnInO_3 = Sr_2LnB^{IV}InO_7$.

Keywords: slab perovskite-like structure, isomorphism, X-ray powder diffraction.