

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

УДК 548.312.3

**Ю.О. Тітов<sup>1</sup>, М.С. Слободяник<sup>1</sup>,  
 В.В. Чумак<sup>2</sup>, М.В. Тимошенко<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup> 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  $Sr_{3-x}Ln_xB_{2-x}^{IV}B_x^{III}O_7$  ( $Ln = La-Tb$ ,  $B^{IV} = Sn, Ti$ ,  $B^{III} = Sc, In$ ). 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  $Sr_{3-x}Ln_xB_{2-x}^{IV}B_x^{III}O_7$  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 титанатоїндати  $Sr_2LnTiInO_7$  ( $Ln = La-Sm$ ) та станатоїндати  $Sr_2LnSnInO_7$  ( $Ln = La, Pr$ ) являють собою індивідуальні сполуки з двошаровою структурою. Цей висновок підтверджується також можливістю їх утворення шляхом "дорошування" 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

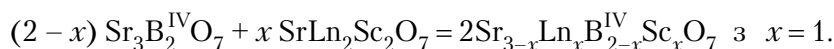
© Ю.О. Тітов М.С. Слободяник, В.В. Чумак, М.В.Тимошенко, 2020

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

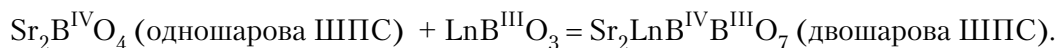
Одними із перспективних представників цього сімейства сполук є одно- і двошарові індіє- та скандієвмісні сполуки типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  завдяки наявності у них комплексу електрофізичних [1–4] та оптичних [5] властивостей. Зокрема, кераміка на основі скандатів  $A_{n+1}Sc_nO_{3n+1}$  за чутливістю й швидкодійністю 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 дорошування 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  $Sr_{3-x}Ln_xB_{2-x}^{IV}B^{III}O_7$  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 неодноразні зразки валового складу “ $\text{SrLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ”, основною складовою яких є фаза зі структурою ромбічного перовськіту на основі  $\text{LnInO}_3$ .

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)  $\text{CuK}_\alpha$  випромінюванні. Управління процесом зйомки та збором інформації, початкова обробка дифрактограм виконані з використанням апаратно-програмного комплексу як описано в [12].

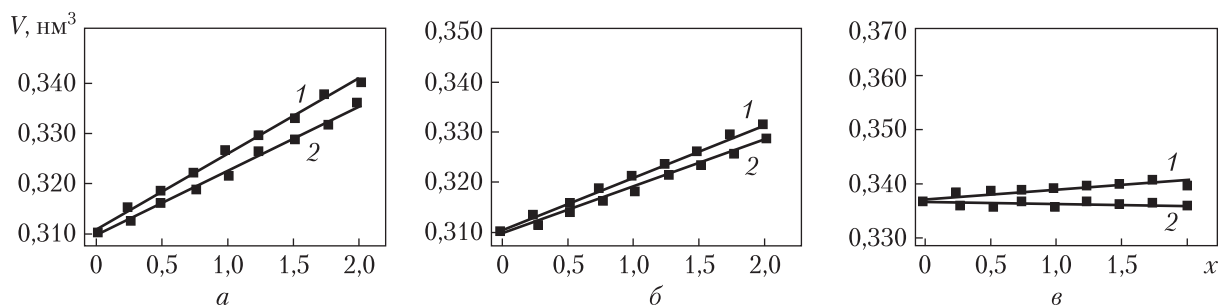
Інтенсивність сигналу другої гармоніки  $I_{2\omega}$  ( $\lambda = 0,532$  мкм) ІАГ – Nd лазерного випромінювання ( $\lambda = 1,064$  мкм) досліджували на полікристалічних зразках як описано раніше [13].

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  $\text{SrSnO}_3$  або  $\text{LnScO}_3$  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 (*а*: 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 –  $Ln = Pr$ )

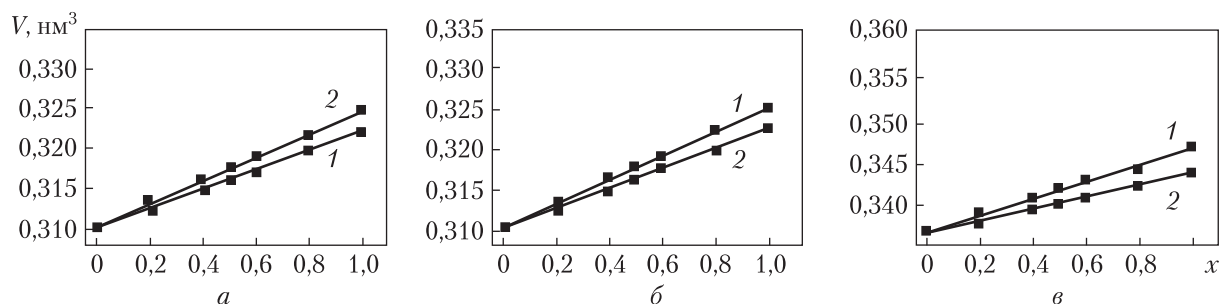
Дифрактограми двошарових станатоскандатів  $Sr_{3-x}La_xSn_{2-x}Sc_xO_7$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) та  $Sr_{3-x}Pr_xSn_{2-x}Sc_xO_7$  ( $x < 0,25$ ) проіндексовані в ромбічній сингонії, а індексування дифрактограм  $Sr_{3-x}Pr_xSn_{2-x}Sc_xO_7$  ( $x \geq 0,25$ ) показало належність їх ШПС до тетрагональної 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  $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_xO_7$  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  $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_xO_7$  ( $Ln = La-Tb$ ,  $B^{IV} = Ti, Sn$ ) показали, що найбільший ( $0 \leq x \leq 1$ ) інтервал існування  $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_xO_7$  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  $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}In_xO_7$  ( $Ln = La, Pr$ ) неодноразово містять додаткові фази зі структурами типу перовскіту 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  $x \geq 0,25$ ,



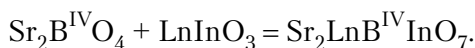
**Рис. 2.** Залежності об'єму приведених тетрагональних комірок  $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}In_xO_7$  від ступеня заміщення атомів стронцію і титану (*a*: 1 – Ln = La, 2 – Ln = Pr; *б*: 1 – Ln = Nd, 2 – Ln = Sm) та  $Sr_{3-x}La_xSn_{2-x}Sc_xO_7$  (*в*: 1 – Ln = La, 2 – Ln = Pr)

$I4/mmm$  для  $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}In_xO_7$  (Ln = La–Sm) з  $x < 0,25$  та  $Cmcm$  для  $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}In_xO_7$  (Ln = La, Pr) з  $x < 0,25$ .

У решті досліджуваних систем  $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}In_xO_7$  (Ln = Eu, Gd, Tb) та  $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}In_xO_7$  (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) зафіксовано утворення неширокої ( $x < 0,5$ ) обмеженої області фаз з двошаровою ШПС на основі  $Sr_3B_2^{IV}O_7$  ( $B^{IV} = Ti, Sn$ ) і неодноразової 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  $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}In_xO_7$  (Ln = La–Sm) і станатоіндатів  $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}In_xO_7$  (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  $Sr_3B_2^{IV}O_7$ – $Sr_2LnTiInO_7$ .

Обмеженість можливості гетеровалентного 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 про те, що титанатоіндати  $Sr_{3-x}Ln_xTi_{2-x}In_xO_7$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm) і станатоіндати  $Sr_{3-x}Ln_xSn_{2-x}In_xO_7$  (Ln = La, Pr) з  $x = 1$  за своєю природою являють собою індивідуальні сполуки  $Sr_2LnTiInO_7$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm) та  $Sr_2LnSnInO_7$  (Ln = La, Pr) з двошаровою ШПС. Як зазначено раніше, у такому випадку їх утворення повинно бути можливе також шляхом “дорощування” другого шару октаедрів  $InO_6$  у одношаровому перовськітоподібному блоці  $Sr_2B^{IV}O_4$  ( $B^{IV} = Ti, Sn$ ) перовськітом  $LnInO_3$ :



Дійсно, термообробка при 1570 К ( $\tau = 2$  год + 2 год) еквімолярної механічної суміші  $Sr_2B^{IV}O_4$  з одношаровою ШПС і перовськіту  $LnInO_3$  спричиняє утворення  $Sr_2LnTiInO_7$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm) та  $Sr_2LnSnInO_7$  (Ln = La, Pr) із двошаровою ШПС.

Таким чином, характер фазових співвідношень і концентраційних залежностей кристалографічних параметрів елементарних комірок фаз з двошаровою ШПС в системах  $Sr_{3-x}Ln_xB_{2-x}^{IV}B_x^{III}O_7$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb,  $B^{III} = Sc, In$ ,  $B^{IV} = Sn, Ti$ ) свідчить про те, що за своєю природою  $Sr_2LnTiScO_7$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm) та  $Sr_2LnSnScO_7$  (Ln = La, Pr) є твердими розчинами, а  $Sr_2LnTiInO_7$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm) та  $Sr_2LnSnInO_7$  (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 перовскітоподібною 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 гідроксиоксалатів та закристилізованих нітратів. *Укр. хім. 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. хім. 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. & Venetsev, 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.Титов<sup>1</sup>, Н.С.Слободяник<sup>1</sup>,  
В.В.Чулак<sup>2</sup>, М.В.Тимошенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

<sup>2</sup> 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  $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{B}^{\text{IV}}_2\text{B}^{\text{III}}_x\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La–Tb}$ ,  $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Sn, Ti}$ ,  $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc, In}$ ). 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  $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{B}^{\text{IV}}_2\text{B}^{\text{III}}_x\text{O}_7$  зафиксировано существование неширокой (величина  $x$  значительно меньше 1) области фаз с двухслойной структурой на основе  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_7$ . 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 станатоиндаты  $Sr_2LnSnInO_7$  ( $Ln = La, Pr$ ) представляют собой индивидуальные соединения с двухслойной структурой. Этот вывод подтверждается также возможностью их образования путем “дорацивания” второго слоя октаэдров  $InO_6$  в однослойном перовскитоподобном блоке соединения  $Sr_2B^{IV}O_4$  ( $B^{IV} = Ti, Sn$ ) перовскитом  $LnInO_3$ :  $Sr_2B^{IV}O_4 + LnInO_3 = Sr_2LnB^{IV}InO_7$ .

**Ключевые слова:** слоистая перовскитоподобная структура, изоморфизм, рентгеновская порошковая дифрактометрия.

Y.A. Titov<sup>1</sup>, M.S. Slobodyanik<sup>1</sup>,  
V.V. Chumak<sup>2</sup>, M.V. Timoshenko<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> 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  $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}B^{III}_xO_7$  ( $Ln = La-Tb$ ,  $B^{IV} = Sn, Ti$ ,  $B^{III} = Sc, In$ ) 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  $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}B^{III}_xO_7$  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.