

УДК 548.312.3

Ю.О.Тітов, М.С.Слободяник, Я.А.Краєвська

**КРИСТАЛОХІМІЧНІ КРИТЕРІЇ ІСНУВАННЯ СПОЛУК І ФАЗ РУДДЕСДЕНА-ПОППЕРА ТИПУ  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$**

Визначено необхідні критерії реалізації сполук та фаз Руддлесдена–Поппера (РП) типу  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$  із шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС), які враховують геометричний фактор, а також характер хімічних зв'язків у кристалах. Встановлено характер впливу розмірів атомів на будову ШПС сполук РП типу  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$  та з'ясовано фактори, які обумовлюють руйнацію ШПС в ізоморфних рядах цих сполук.

*ВСТУП.* Цілеспрямований пошук нових оксидних сполук та створення нових функціональних матеріалів на їх основі неможливі без розуміння факторів, які обумовлюють їх стабільність та без визначення і застосування критеріїв їх існування.

На сьогодні достатньо детально проаналізовані кристалохімічні особливості будови та встановлені критерії існування сполук Руддлесдена–Поппера (РП) із шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) загального складу  $A_{n+1}B_n^{IV}O_{3n+1}$  ( $n=1-3$ ) [1]. Відомі в літературі дані щодо критеріїв існування сполук РП типу  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$  ( $A_{n+1}B_n^{IV}O_{3n+1}$ ) обмежені і стосуються в основному лише алюмінатів  $A^{II}Ln_nAl_nO_{3n+1}$  [2] та одношарових сполук  $A^{II}LnB^{III}O_4$  [3].

Суттєвим недоліком цих робіт є визначення лише геометричних критеріїв існування сполук  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ , хоча реалізація того чи іншого типу структури визначається також ще такими факторами, як тип хімічного зв'язку, координаційні числа атомів, поляризаційні властивості структурних одиниць та інші.

Крім того, обмежене число відомих одното особливо двошарових сполук РП типу  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$  із великими ( $B^{III} = Sc, In$ ) тривалентними атомами у В-позиції ШПС не дало авторам роботи [3] змоги достатньо точно визначити нижній геометричний критерій існування одношарових сполук РП  $A^{II}LnB^{III}O_4$  та обумовило невизначеність критеріїв існування двошарових сполук РП типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ .

Мета нашої роботи — визначення критеріїв існування сполук РП  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$  на основі узагальнення відомих [1–4] та одержан

них нами [5] даних про сполуки та тверді розчини цього типу та виявлення факторів, які визначають стабільність ШПС у рядах сполук РП  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ .

Встановлення факторів, які обумовлюють морфотропний перехід ШПС у рядах сполук РП  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ , та визначення кристалохімічних критеріїв їх існування проведено з урахуванням впливу таких чинників, як координаційне число атомів типу А і В, співвідношення їх розмірів ( $R_A/R_B$ ) та характер хімічних зв'язків у полідрах кристалічної ґратки  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ .

Вплив останнього фактора 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 кристалу. Ступені іонності зв'язків  $i_{AO}$  і  $i_{BO}$  визначались зі співвідношення  $i_{AO(BO)} = f(\Delta X_{A(B)}^k)$  [6], 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, по шкалі кристалічних електронегативностей [6].

З урахуванням одержаних нами даних [5], а також даних робіт інших авторів [1–4], величини геометричного критерію ( $R_{A_{IX}}/R_{B_{VI}}$ ) і відносної іонності зв'язку  $I_{AO}$  для 72 відомих одношарових сполук та фаз РП типу  $A^{II}LnB^{III}O_4$  ( $A_{n+1}B_n^{III}O_{3n+1}$  із  $n=1$ ) ( $A^{II} = Ca, Sr, Ba$ ;  $Ln = La - Yb$ ;  $B^{III} = Al, Ga, In, Sc, Fe, Co, Ni, V, Mn, Cr$ ) знаходяться в таких межах:

$$1.473 \leq R_{A_{IX}}/R_{B_{VI}} \leq 2.078, \\ 0.523 \leq I_{AO} \leq 0.628,$$

© Ю.О.Тітов, М.С.Слободяник, Я.А.Краєвська, 2012

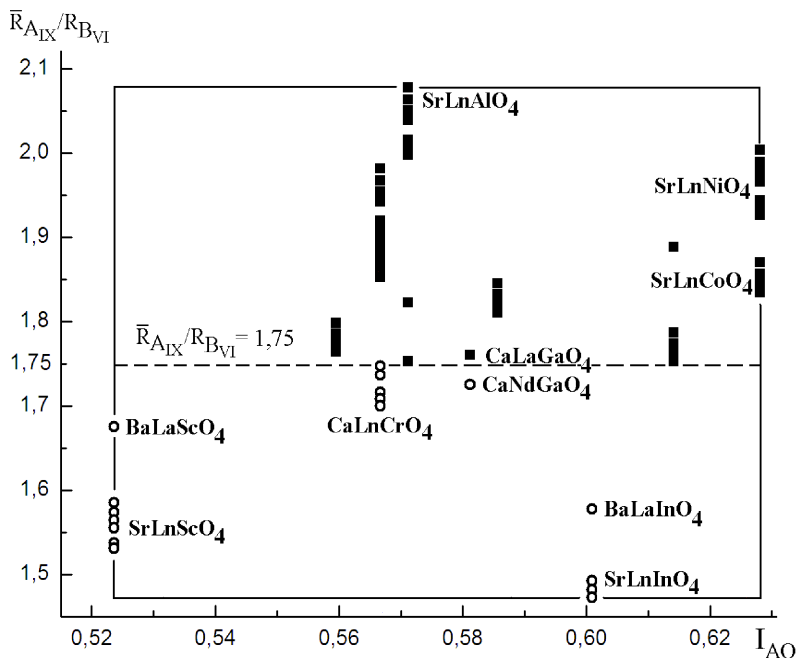


Рис. 1. Область існування одношарових сполук РП типу  $A^{II}LnB^{III}O_4$  ( $A_{n+1}B_n^{III}O_{3n+1}$  із  $n=1$ ) на діаграмі співвідношення іонних радіусів атомів типів А і В ( $\bar{R}_{A_{IX}}/R_{B_{VI}}$ ) — відносна іонність зв'язку А-О ( $I_{AO}$ ) (— тетрагональна ШПС (пр.гр.  $I4/mmm$ ), о — деформована ромбічна ШПС). Використано систему кристалічних іонних радіусів [7].

а вигляд області їх існування на діаграмі  $\bar{R}_{A_{IX}}/R_{B_{VI}}$  —  $I_{AO}$  наведено на рис. 1. Аналіз діаграми показує наявність оберненої залежності між деформацією одношарової ШПС сполук РП типу  $A^{II}LnB^{III}O_4$  та співвідношенням розмірів атомів у А- і В-позиціях їх ШПС, що дозволяє чітко розділити область сполук РП типу  $A^{II}LnB^{III}O_4$  на дві частини в залежності від наявності чи відсутності деформації їх ШПС. Так, при значеннях  $\bar{R}_{A_{IX}}/R_{B_{VI}} > 1.75$  всі сполуки РП типу, вказаного вище, мають недеформовану тетрагональну ШПС, яка належить до просторової групи  $I4/mmm$ . У сполуках  $A^{II}LnB^{III}O_4$  із  $\bar{R}_{A_{IX}}/R_{B_{VI}} < 1.75$  відбувається пониження симетрії кристалічної ґратки до ромбічної (пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $Cmca$ ,  $Abma$ ,  $Pbca$ ).

Використання одержаних нами результатів про утворення 12 нових двошарових сполук РП  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  із великими тривалентними катіонами В<sup>III</sup> ( $A^{II} = Sr, Ba$ ;  $B^{III} = Sc, In$ ) [5] разом із відомими даними про існування інших сполук цього типу [1—4] дозволило вперше достатньо повно визначити границі області їх існування. Величини геометричного критерію

( $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{B_{VI}}$ ) і відносної іонності зв'язку  $I_{AO}$  для більше ніж 40 двошарових сполук типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  ( $A_{n+1}B_n^{III}O_{3n+1}$  із  $n=2$ ) із надійно встановленим типом просторової групи знаходяться в межах:

$$1.605 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{B_{VI}} \leq 2.262,$$

$$0.519 \leq I_{AO} \leq 0.624,$$

а вигляд області їх існування на двовимірній діаграмі співвідношення іонних радіусів атомів типів А і В ( $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{B_{VI}}$ ) — відносна іонність зв'язку А-О ( $I_{AO}$ ) наведено на рис. 2.

Аналіз місця розташування двошарових сполук РП типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  на діаграмі  $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{B_{VI}} - I_{AO}$  та типу просторової ґратки їх ШПС також показав наявність безпосередньої залежності деформованості їх кристалічної структури від співвідношення розмірів атомів у А- і В-позиціях ШПС.

Сполуки  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  із  $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{B_{VI}} \geq 1.87$  мають недеформовану

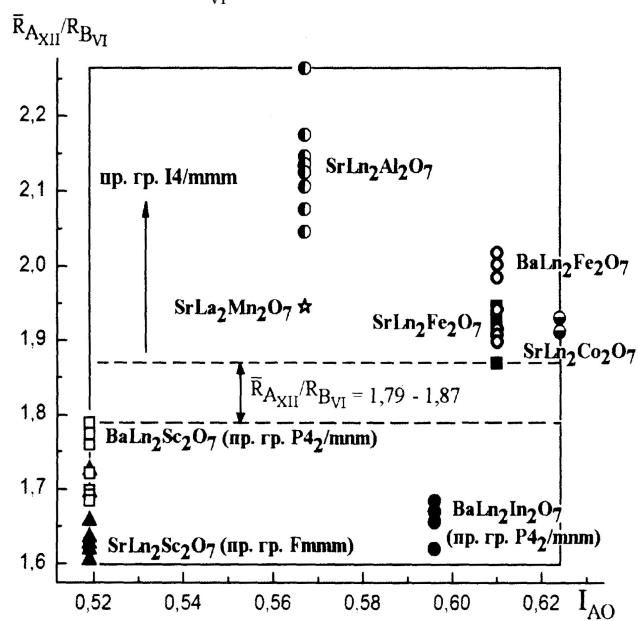


Рис. 2. Область існування двошарових сполук РП типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  ( $A_{n+1}B_n^{III}O_{3n+1}$  із  $n=2$ ) на діаграмі співвідношення іонних радіусів атомів типів А і В ( $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{B_{VI}}$ ) — відносна іонність зв'язку А-О ( $I_{AO}$ ).

об'ємноцентровану тетрагональну ґратку (пр.гр.  $I4/mmm$ ). При величинах  $R_{A_{XII}}/R_{B_{VI}} \leq 1.79$  відбувається поступове пониження симетрії вихідної тетрагональної ґратки від об'ємноцентрованої (пр.гр.  $I4/mmm$ ) до примітивної (пр.гр.  $P4_2/mmm$ ) і далі до ромбічної (пр.гр.  $Fmmm$ ). Пониження симетрії кристалічної ґратки як дво-, так і одношарових сполук РП типу  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$  має місце у випадку великих за розміром катіонів  $B^{III}$  (Sc, In) і викликано, як показано в роботі [5], взаємним нахилом октаєдрів  $BO_6$  у перовскітоподібних блоках їх ШПС.

На жаль, визначити точне значення співвідношення  $R_{A_{XII}}/R_{B_{VI}}$ , при якому починається пониження симетрії кристалічної ґратки сполук РП типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ , нам не вдалося. Це викликано тим, що літературні дані про просторову групу деяких сполук  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  із величинами  $R_{A_{XII}}/R_{B_{VI}} = 1.79-1.87$  (таких як  $BaLn_2Mn_2O_7$ ,  $SrLn_2Fe_2O_7$  ( $Ln = Sm-Dy$ )) мають суперечливий характер, що викликано, очевидно, можливістю часткової зміни валентного стану атомів  $B^{III}$  в їх ШПС.

На основі встановлених в цій роботі критеріїв можна здійснити попередню оцінку можливості існування нових сполук РП ( $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ ) шляхом співставлення їх величин  $R_{A_{IX}}/R_{B_{VI}}$  або  $R_{A_{XII}}/R_{B_{VI}}$  та  $i_{AO}/(i_{AO} + i_{BO})$  з умовами реалізації відповідних сполук і фаз типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ . Так, поза область існування ШПС попадають одношаровий  $BaLaAlO_4$  ( $R_{A_{XII}}/R_{B_{VI}} = 2.20$ ), двошарові  $CaLn_2In_2O_7$  ( $R_{A_{XII}}/R_{B_{VI}} \leq 1.59$ ), існування ж двошарових  $SrLn_2In_2O_7$  ( $R_{A_{XII}}/R_{B_{VI}} \leq 1.62$ ) та  $CaLn_2Sc_2O_7$  ( $R_{A_{XII}}/R_{B_{VI}} \leq 1.68$ ) також малоймовірно, оскільки вони знаходяться дуже близько до межі існування ШПС сполук РП типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ . Зроблений на підставі визначених критеріїв висновок щодо відсутності вищезазначених сполук РП підтверджується негативними експериментальними результатами їх синтезу.

В цілому, слід відзначити, що для ШПС сполук РП типу  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$  не характерна значна різниця у розмірах атомів  $A^{II}$  та  $B^{III}$ . Зокрема, не існує жодної одно- або двошарової Савмісної сполуки РП типу  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$  із великими атомами типу  $B^{III}$  (Sc, In), є двошарові індати  $BaLn_2In_2O_7$ , а відповідні  $SrLn_2In_2O_7$  вже не існують. Вірогідною причиною цього може бу-

ти деформація ШПС сполук РП типу  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ , яка з'являється і зростає із зменшенням співвідношення  $R_A/R_B$  (рис. 1, 2), а для сполук  $CaLn_nB_n^{III}O_{3n+1}$  ( $B^{III} = Sc, In$ ), в яких катіон типу  $B$  є відносно великим у порівнянні із катіоном  $Ca^{2+}$ , величина деформації, очевидно, вже перевищує межу стабільності ШПС.

Визначені в цій роботі критерії значно спрощують задачу направлено пошуку та синтезу нових сполук та фаз РП типу  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ , однак слід відзначити, що вони є необхідними, але недостатніми, оскільки ряд зразків загального складу  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ , які їм задовольняють, є неоднотипними. Значна частина цих неоднотипних зразків містять фазу із структурою перовскіту, що цілком очікувано, оскільки за розміром перовскітна область у декілька разів більша областей сполук РП типу  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ , а в координатах ( $R_{A_{XII}}$ ,  $R_{A_{IX}}$ ,  $R_{B_{VI}}$ ,  $I_{AO}$ ) поля сполук РП типу  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$  знаходяться всередині перовскітної області.

Недостатність визначених критеріїв свідчить про те, що на можливість утворення та існування шаруватих сполук РП типу  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ , крім розмірів та величин електронегативностей атомів типу  $A$  і  $B$ , впливає ще й ряд інших факторів. До їх числа, безсумнівно, належать особливості кристалічної будови сполук типу  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ , зокрема характер і ступінь деформації їх ШПС.

Вичерпний аналіз впливу цих факторів можливий лише за умов наявності детальних даних про будову ШПС усіх представників декількох рядів сполук РП типу  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ . Досі серед двошарових сполук РП типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  повні структурні дані були відомі лише для одного ряду сполук — алюмінатів  $SrLn_2Al_2O_7$  ( $Ln = La-Ho$ ) [2], що унеможливило пошук загальних закономірностей складу будова ШПС для цієї групи сполук РП. Проте дані роботи [5] щодо можливості одержання та визначення кристалічної структури у представників ще 3 рядів двошарових сполук РП типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  ( $SrLn_2Sc_2O_7$  ( $Ln = La-Tb$ ),  $BaLn_2Sc_2O_7$  ( $Ln = La-Gd$ ) та  $BaLn_2In_2O_7$  ( $Ln = La-Nd$ )) вперше надали можливість порівняльного аналізу особливостей будови їх ШПС.

Тому одним із завдань цієї роботи став пошук факторів, які обумовлюють морфотроп-

ний перехід ШПС у рядах двошарових сполук РП типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ , зокрема кореляцій між параметрами деформації їх кристалічної структури і місцем розташування границі морфотропного переходу.

Оскільки головною структурною відмінністю ШПС сполук РП типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  ( $A_{n+1}B_n^{III}O_{3n+1}$  із  $n=2$ ) від більш стабільної структури перовскітів  $LnB^{III}O_3$  ( $Ln = La-Lu$ ) є наявність міжблочного шару поліедрів  $AO_9$ , можна було припустити, що протяжність рядів двошарових сполук РП типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  буде визначатись особливостями будови саме цього фрагменту ШПС. Тому головним об'єктом нашого аналізу стали структурні характеристики поліедрів  $AO_9$ .

Співставлення залежностей довжини міжблочної відстані  $A-O(2)$  у двошаровій ШПС сполук РП типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  ( $A_{n+1}B_n^{III}O_{3n+1}$  із  $n=2$ ) від величини середнього кристалічного іонного радіусу атомів типу  $A$  в поліедри  $AO_9$  (розрахованого з урахуванням ступеня заповнення цієї позиції атомами  $A^{II}$  та  $Ln$ ) показало, що для всіх рядів двошарових сполук РП типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  ( $A^{II} = Sr, Ba, B^{III} = Al, Sc, In$ ) характерно поступове скорочення відстані між сусідніми двоимірними перовскітоподібними блоками зі збільшенням порядкового номеру РЗЕ. Такий характер цієї залежності буде безсумнівно сприяти дестабілізації сполук РП типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ , оскільки наближає будову їх ШПС до значно більш стабільної тривимірної структури перовскіту.

Результатом зменшення відстані між перовскітоподібними блоками в ШПС представників 4 рядів сполук РП типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  ( $A^{II} = Sr, Ba, B^{III} = Al, Sc, In$ ), яке відбувається при збільшенні порядкового номеру РЗЕ, є зростання ступеня деформації міжблочних поліедрів  $AO_9$  (рис. 3), що врешті буде призводити до їх руйнації.

Вищенаведені результати дають підставу для припущення, що сумарний вплив зменшення міжблочної відстані  $A-$

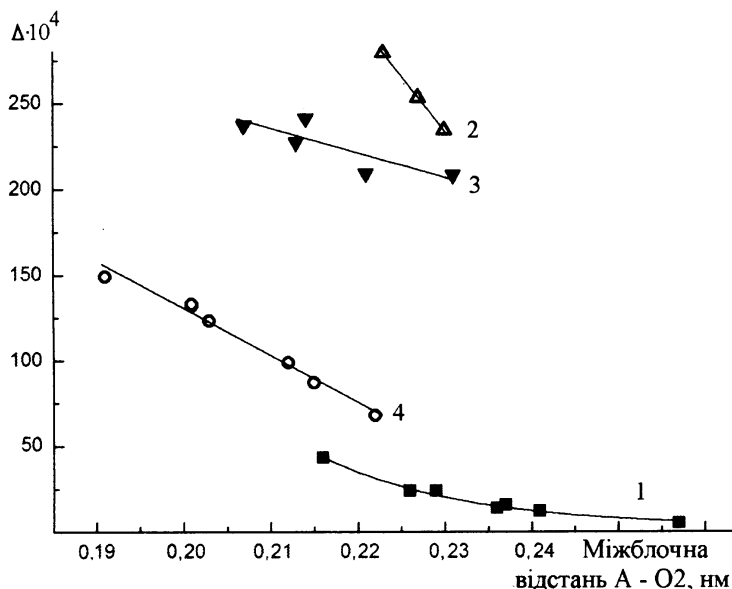


Рис. 3. Залежності ступеня деформації ( $\Delta$ ) поліедрів  $AO_9$  у двошаровій ШПС сполук РП типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  ( $A_{n+1}B_n^{III}O_{3n+1}$  із  $n=2$ ) від довжини міжблочної відстані  $A-O(2)$ : 1 —  $SrLn_2Al_2O_7$  [2]; 2 —  $BaLn_2In_2O_7$ ; 3 —  $BaLn_2Sc_2O_7$ ; 4 —  $SrLn_2Sc_2O_7$ .

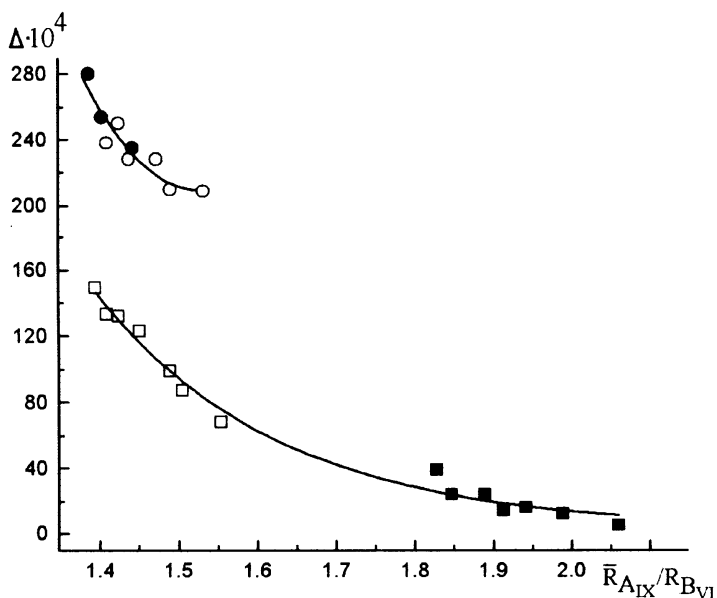


Рис. 4. Залежності ступеня деформації ( $\Delta$ ) поліедрів  $AO_9$  у двошаровій ШПС сполук РП типу  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$  від співвідношення величини середнього кристалічного іонного радіусу атомів типу  $A$  в поліедри  $AO_9$  (розрахованого з урахуванням ступеня заповнення цієї позиції атомами  $A^{II}$  та  $Ln$ ) до величини кристалічного іонного радіусу атомів  $B^{III}$  ( $R_{A^X}/R_{B^VI}$ ): (• —  $SrLn_2Al_2O_7$  ( $Ln = La-Ho$ ), • —  $SrLn_2Sc_2O_7$  ( $Ln = La-Tb$ ), O —  $BaLn_2Sc_2O_7$  ( $Ln = La-Gd$ ), O —  $BaLn_2In_2O_7$  ( $Ln = La-Nd$ )).

O(2) та наростання напруженості в міжблочному шарі поліедрів AO<sub>9</sub> внаслідок збільшення їх деформації і ε, очевидно, тим фактором, що обмежує протяжність рядів двошарових сполук РП типу A<sup>II</sup>Ln<sub>2</sub>B<sub>2</sub><sup>III</sup>O<sub>7</sub>.

Беззаперечний інтерес становив також пошук кореляцій між ступенем деформації міжблочних поліедрів AO<sub>9</sub> в двошаровій ШПС сполук РП типу A<sup>II</sup>Ln<sub>2</sub>B<sub>2</sub><sup>III</sup>O<sub>7</sub> (A<sub>n+1</sub>B<sub>n</sub><sup>III</sup>O<sub>3n+1</sub> із n=2) та розмірами атомів в А- і В-позиціях ШПС.

Аналіз наведених на рис. 4 залежностей ΔAO<sub>9</sub> = f(R<sub>A<sub>IX</sub></sub>/R<sub>B<sub>VI</sub></sub>) підтвердив наше припущення, що одним із основних факторів, які визначають величину ступеня деформації міжблочних поліедрів AO<sub>9</sub> у двошаровій ШПС сполук РП типу A<sup>II</sup>Ln<sub>2</sub>B<sub>2</sub><sup>III</sup>O<sub>7</sub> (A<sub>n+1</sub>B<sub>n</sub><sup>III</sup>O<sub>3n+1</sub> із n=2) є розмірні характеристики атомів типів А і В.

Так, результатом збільшення розміру атомів типу В<sup>III</sup> у рядах сполук SrLn<sub>2</sub>B<sub>2</sub><sup>III</sup>O<sub>7</sub> (В<sup>III</sup> = Al, Sc) та BaLn<sub>2</sub>B<sub>2</sub><sup>III</sup>O<sub>7</sub> (В<sup>III</sup> = Sc, In) є збільшення ступеня деформації міжблочних поліедрів AO<sub>9</sub> у їх двошаровій ШПС, зростання розміру атомів А<sup>II</sup> в рядах сполук A<sup>II</sup>Ln<sub>2</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (А<sup>II</sup> = Sr, Ba) також приводить до суттєвого зростання величини ΔAO<sub>9</sub>.

Узагальнення даних робіт [1—5] також показало, що ще одним, спільним для всіх сполук РП типу A<sub>n+1</sub>B<sub>n</sub><sup>III</sup>O<sub>3n+1</sub> чинником, що суттєво підвищує ступінь деформації поліедрів AO<sub>9</sub> в їх ШПС, є товщина перовскітоподібного блоку. Зокрема, як видно з даних таблиці, при збільшенні числа шарів октаедрів VO<sub>6</sub> у перовскітоподібному блоці з одного до двох величини ΔAO<sub>9</sub> для аналогічних за елементним складом сполук РП типу A<sub>n+1</sub>B<sub>n</sub><sup>III</sup>O<sub>3n+1</sub> зростають в кілька (2—6) разів.

Такий хід залежності ΔAO<sub>9</sub> = f(n) обумовлений найвірогідніше тим, що зі зростанням числа шарів октаедрів VO<sub>6</sub> у перовскітоподібному блоці будова двовимірної ШПС сполук РП типу A<sup>II</sup>Ln<sub>2</sub>B<sub>2</sub><sup>III</sup>O<sub>7</sub> наближається до структури тривимірного перовскіту, що, безсумнівно, сприяє зростанню напруженості на міжблочних границях та збільшенню деформації міжблочного шару поліедрів AO<sub>9</sub>. Очікувані ж значення величин ΔAO<sub>9</sub> для тришарових сполук РП A<sup>II</sup>Ln<sub>3</sub>B<sub>3</sub><sup>III</sup>O<sub>10</sub> або двошарового SrLa<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub> будуть значно більшими, ніж максимально відомі величини ΔAO<sub>9</sub> для сполук РП типу A<sup>II</sup>Ln<sub>2</sub>B<sub>2</sub><sup>III</sup>O<sub>7</sub>.

**Значення величин ступеня деформації\* (Δ) поліедрів AO<sub>9</sub> у ШПС відомих та гіпотетичних сполук РП типу A<sup>II</sup>Ln<sub>2</sub>B<sub>2</sub><sup>III</sup>O<sub>7</sub>**

Сполука A <sup>II</sup> Ln <sub>2</sub> B <sub>2</sub> <sup>III</sup> O <sub>7</sub>	n**	ΔAO <sub>9</sub> ·10 <sup>4</sup>
SrEuScO <sub>4</sub>	1	20
SrEu <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2	132
Неіснуючий "SrEu <sub>3</sub> Sc <sub>3</sub> O <sub>10</sub> "	3	>>130
BaLaInO <sub>4</sub>	1	106
BaLa <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2	234
Неіснуючий "BaLa <sub>3</sub> In <sub>3</sub> O <sub>10</sub> "	3	>>230
SrLaInO <sub>4</sub>	1	192
Неіснуючий "SrLa <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub> "	2	>>200

\* Ступінь деформації поліедрів MeO<sub>n</sub> розраховували за формулою: Δ = 1/nΣ[(R<sub>i</sub> - R̄)/R̄]<sup>2</sup> (R<sub>i</sub> — відстані Me—O, R̄ — середня відстань Me—O, n — координаційне число) [7]; \*\* число шарів октаедрів VO<sub>6</sub> у перовскітоподібному блоці.

O<sub>3n+1</sub>, що власне і унеможливило їх існування.

В цілому одержані результати суттєво підвищують надійність прогнозування нових сполук і фаз РП типу A<sup>II</sup>Ln<sub>2</sub>B<sub>2</sub><sup>III</sup>O<sub>7</sub> і представляють безсумнівний інтерес для вирішення задачі цілеспрямованого пошуку та синтезу нових функціональних матеріалів на їх основі. Враховуючи, що сполуки типу A<sup>II</sup>Ln<sub>2</sub>B<sub>2</sub><sup>III</sup>O<sub>7</sub> є однією із найбільш численних груп серед сполук РП A<sub>n+1</sub>B<sub>n</sub><sup>III</sup>O<sub>3n+1</sub> із ШПС, одержані результати можуть бути використані також для уточнення області існування решти представників цього сімейства. Аналіз кристалохімічних характеристик двошарових сполук РП типу A<sup>II</sup>Ln<sub>2</sub>B<sub>2</sub><sup>III</sup>O<sub>7</sub> дозволив вперше виявити фактори, які обумовлюють морфотропний перехід ШПС у рядах сполук РП типу A<sup>II</sup>Ln<sub>2</sub>B<sub>2</sub><sup>III</sup>O<sub>7</sub>.

**РЕЗЮМЕ.** Определены необходимые критерии реализации соединений и фаз Руддлессена–Поппера (РП) типа A<sup>II</sup>Ln<sub>2</sub>B<sub>2</sub><sup>III</sup>O<sub>7</sub> со слоистой перовскитоподобной структурой (СПС), учитывающие геометрический фактор, а также характер химических связей в кристаллах. Установлен характер влияния размеров атомов на строение СПС соединений РП типа A<sup>II</sup>Ln<sub>2</sub>B<sub>2</sub><sup>III</sup>O<sub>7</sub> и определены факторы, обуславливающие разрушение СПС в изоморфных рядах этих соединений.

---

SUMMARY. Necessary criteria of realization of Ruddlesden–Popper (RP) compounds and phases  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ -type with layered perovskite-like structure (LPS), which are taking into account the geometrical factor and also character of chemical links in crystals, were determined. Character of influence of the sizes of atoms on construction of LPS of RP compounds  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ -type is established and the factors causing destruction of LPS in isomorphous series of these compounds were determined.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты.

Настоящее и будущее. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.

2. Зверева И.А. Дис. ... докт. хим. наук. - СПб, 2005.
3. Patel R., Simon C., Weller M.T. // J. Sol. St. Chem. -2007. -**180**, № 1. -P. 349—359.
4. Powder Diffraction File 2003: PDF – 2, Database Sets 1–89.
5. Краєвська Я.А. Дис. ... канд. хім. наук: -Київ, 2010.
6. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. -1975. -**20**, № 10. -С. 2595—2600.
7. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. -1976. -**A32**, № 5. -P. 751—767.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 19.01.2012