

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

## **Синтез та кристалічна структура скандатоіндатів $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$ (Ln — La, Pr, Nd, Sm, Eu)**

*Термообробкою спільнозакристалізованих нітратів синтезовано скандатоіндати  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  (Ln — La, Pr, Nd, Sm, Eu) та методом рентгенівської дифракції на порошках визначено їх кристалічні шаруваті перовськітоподібні структури (ШПС). Проаналізовано особливості будови двошарової ШПС  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  (Ln — La–Eu) та встановлено взаємозв'язки склад — будова ШПС. Визначено характер впливу розмірів атомів типів А і В у ШПС  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  на ступінь деформації міжблочних полімерів  $\text{MeO}_k$  і довжини міжблочних відстаней  $-\text{O}-\text{Me}-\text{O}-$ .*

На сьогодні встановлено існування та визначено кристалічну структуру ряду сполук сімейства Руддлесдена–Пошпера типу  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$  ( $\text{A}^{\text{II}}$  — Sr, Ba;  $\text{B}^{\text{III}}$  — Al, Fe, Mn, Co, Sc, In) із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) [1–4]. Проте відомості про існування змішаних сполук типу  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}\text{B}^{\text{*III}}\text{O}_7$ , у двошарових перовськітоподібних блоках яких одночасно знаходяться різнотипні атоми, в літературі відсутні. Особливий інтерес становить синтез змішаних сполук  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}\text{B}^{\text{*III}}\text{O}_7$  з істотною розмірною невідповідністю А- й В-підгрупток їх ШПС, оскільки властивості оксидних функціональних матеріалів значною мірою зумовлені деформацією їх кристалічної структури.

Враховуючи зазначене вище, метою даної роботи було встановлення можливості синтезу та визначення кристалічної структури змішаних двошарових скандатоіндатів  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  із еквімолярним співвідношенням атомів скандію й індію у В-позиції ШПС, а також пошук кореляції між їх складом та особливостями будови їх ШПС.

Отримання нових скандатоіндатів  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  проводилося шляхом спільної кристалізації (випарювання при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів ацетату барію та нітратів рідкісноземельних елементів (РЗЕ), скандію й індію із співвідношенням  $\text{Ba} : \text{Ln} : \text{Sc} : \text{In} = 1 : 2 : 1 : 1$  з подальшою термообробкою продукту на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів азоту. Отриману таким чином шихту запресовували в диски і піддавали послідовному прожаренню при 870 й 1570 К впродовж 2 год при кожній температурі з перетиранням та перепресовкою зразків після першої стадії термообробки. Як вихідні у роботі використовували ацетат барію та нітрати РЗЕ, скандію й індію марок “х. ч.”.

Кристалічну структуру  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  досліджували методом порошку. Дифракційні спектри записано на дифрактометрі ДРОН-3 у дискретному режимі (крок сканування  $0,03^\circ$ , експозиція в точці 5 с) на мідному фільтрованому випромінюванні. Управління процесом зйомки, збирання інформації, первинна обробка дифракційних спектрів, а також структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу [5].

Результати рентгенофазового аналізу прожарених зразків вказують на існування 5 нових індивідуальних скандатоіндатів  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  з Ln — La, Pr, Nd, Sm, Eu. Зразки інших

очікуваних скандатоїндатів  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  з  $R_{\text{Ln}} < R_{\text{Eu}}$  виявилися неодноразними, при цьому домінуючими фазами в них є фази на основі  $\text{Ln}(\text{Sc}, \text{In})\text{O}_3$  зі структурою ромбічного перовськіту та фази на основі  $\text{Ba}(\text{Ln}, \text{Sc}, \text{In})_2\text{O}_4$  зі структурою типу  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ .

Враховуючи подібність дифрактограм шаруватих скандатоїндатів  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$ , первинну оцінку координатних параметрів атомів для вихідних моделей структур  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  ( $\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) проведено за відомими структурними даними для  $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  та  $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$  [2, 3] (пр. гр.  $P4_2/\text{mmn}$ ). Зіставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність. Результати уточнення моделей структури  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  ( $\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) та їх дифракційні дані демонструють табл. 1–3 і рис. 1. Уточнений шляхом розрахунку структури склад скандатоїндатів  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  у межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

Кристалічна структура  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  ( $\text{Ln} - \text{La}-\text{Eu}$ ) є шаруватою, утвореною двовимірними (нескінченними в напрямках осей  $X$  і  $Y$ ) перовськітоподібними блоками, кожен з яких складається з двох шарів деформованих октаєдрів  $(\text{Sc}, \text{In})\text{O}_6$  (див. рис. 1). Октаєдри

Таблиця 1. Кристалографічні дані для синтезованих термообробкою (870 К, 2 год, 1570 К 2 год) шихті спільнозакристалізованих нітратів скандатоїндатів  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  (пр. гр.  $P4_2/\text{mmn}$  (№ 136))

| Ln | Періоди кристалічної гратки, нм | Незалежні відбиття | Загальний ізотропний $B$ -фактор, нм <sup>2</sup> | Фактор недостовірності, $R_B$ |
|----|---------------------------------|--------------------|---|-------------------------------|
| La | $a = 0,58612(9), c = 2,0770(3)$ | 244                | $1,26(2) \cdot 10^{-2}$                           | 0,071                         |
| Pr | $a = 0,5852(1), c = 2,0489(6)$  | 172                | $1,64(2) \cdot 10^{-2}$                           | 0,067                         |
| Nd | $a = 0,5845(1), c = 2,0392(4)$  | 169                | $1,52(2) \cdot 10^{-2}$                           | 0,070                         |
| Sm | $a = 0,5834(1), c = 2,0206(4)$  | 169                | $1,50(2) \cdot 10^{-2}$                           | 0,062                         |
| Eu | $a = 0,5830(1), c = 2,0115(3)$  | 176                | $1,01(3) \cdot 10^{-2}$                           | 0,069                         |

Таблиця 2. Координати атомів у ШПС скандатоїндатів  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$

| Атом                  | Позиція         |                 | $X$                 | $Y$                 | $Z$                 |                     |                     |                     |
|-----------------------|-----------------|-----------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Ba                    | 4f              |                 | $X_{\text{Ba}}$     | $Y_{\text{Ba}}$     | 0                   |                     |                     |                     |
| Ln                    | 8j              |                 | $X_{\text{Ln}}$     | $Y_{\text{Ln}}$     | $Z_{\text{Ln}}$     |                     |                     |                     |
| Sc, In                | 8j              |                 | $X_{\text{Sc, In}}$ | $Y_{\text{Sc, In}}$ | $Z_{\text{Sc, In}}$ |                     |                     |                     |
| O1                    | 4g              |                 | $X_{\text{O1}}$     | $Y_{\text{O1}}$     | 0                   |                     |                     |                     |
| O2                    | 8j              |                 | $X_{\text{O2}}$     | $Y_{\text{O2}}$     | $Z_{\text{O2}}$     |                     |                     |                     |
| O3                    | 8h              |                 | 0                   | 0,5                 | $Z_{\text{O3}}$     |                     |                     |                     |
| O4                    | 4e              |                 | 0                   | 0                   | $Z_{\text{O4}}$     |                     |                     |                     |
| O5                    | 4e              |                 | 0                   | 0                   | $Z_{\text{O5}}$     |                     |                     |                     |
| Координатні параметри |                 |                 |                     |                     |                     |                     |                     |                     |
| Ln                    | $X_{\text{Ba}}$ | $Y_{\text{Ba}}$ | $X_{\text{Ln}}$     | $Y_{\text{Ln}}$     | $Z_{\text{Ln}}$     | $X_{\text{Sc, In}}$ | $Y_{\text{Sc, In}}$ | $Z_{\text{Sc, In}}$ |
| La                    | 0,2581(2)       | 0,2581(2)       | 0,2645(3)           | 0,2645(3)           | 0,1844(2)           | 0,2553(2)           | 0,2553(2)           | 0,3997(3)           |
| Pr                    | 0,2640(2)       | 0,2640(2)       | 0,2686(2)           | 0,2686(2)           | 0,1854(3)           | 0,2611(2)           | 0,2611(2)           | 0,3985(2)           |
| Nd                    | 0,2643(3)       | 0,2643(3)       | 0,2728(2)           | 0,2728(2)           | 0,1858(2)           | 0,2531(3)           | 0,2531(3)           | 0,3968(3)           |
| Sm                    | 0,2669(2)       | 0,2669(2)       | 0,2733(3)           | 0,2733(3)           | 0,1859(2)           | 0,2568(2)           | 0,2568(2)           | 0,3957(2)           |
| Eu                    | 0,2640(3)       | 0,2640(3)       | 0,2761(2)           | 0,2761(2)           | 0,1860(2)           | 0,2584(2)           | 0,2584(2)           | 0,3964(2)           |
| Ln                    | $X_{\text{O1}}$ | $Y_{\text{O1}}$ | $X_{\text{O2}}$     | $Y_{\text{O2}}$     | $Z_{\text{O2}}$     | $Z_{\text{O3}}$     | $Z_{\text{O4}}$     | $Z_{\text{O5}}$     |
| La                    | 0,817(3)        | 0,183(3)        | 0,168(2)            | 0,168(2)            | 0,293(2)            | 0,097(2)            | 0,124(2)            | 0,386(2)            |
| Pr                    | 0,824(2)        | 0,176(2)        | 0,172(2)            | 0,172(2)            | 0,290(2)            | 0,100(2)            | 0,128(3)            | 0,390(2)            |
| Nd                    | 0,810(2)        | 0,190(2)        | 0,184(2)            | 0,184(2)            | 0,292(3)            | 0,102(2)            | 0,128(2)            | 0,391(3)            |
| Sm                    | 0,795(2)        | 0,205(2)        | 0,193(2)            | 0,193(2)            | 0,292(2)            | 0,115(2)            | 0,129(2)            | 0,405(3)            |
| Eu                    | 0,796(3)        | 0,204(3)        | 0,205(3)            | 0,205(3)            | 0,293(2)            | 0,130(2)            | 0,129(2)            | 0,409(2)            |

Таблиця 3. Деякі міжатомні відстані (нм) та ступінь деформації поліедрів  $MeO_n$  ( $\Delta$ ) у кристалічних структурах скандатоіндатів  $BaLn_2ScInO_7$

| Відстань  | $BaLa_2ScInO_7$     | $BaPr_2ScInO_7$     | $BaNd_2ScInO_7$     | $BaSm_2ScInO_7$     | $BaEu_2ScInO_7$     |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Поліедр $BaO_{12}$  |                     |                     |                     |                     |                     |
| Ba–2O1  | 0,262(2)            | 0,263(3)            | 0,269(1)            | 0,278(3)            | 0,275(2)            |
| Ba–4O3  | 0,289(2)            | 0,291(3)            | 0,293(2)            | 0,311(2)            | 0,333(3)            |
| Ba–2O5  | 0,310(3)            | 0,298(2)            | 0,296(3)            | 0,272(2)            | 0,267(2)            |
| Ba–2O1  | 0,331(2)            | 0,332(3)            | 0,322(2)            | 0,310(3)            | 0,312(2)            |
| Ba–2O4  | 0,335(3)            | 0,341(2)            | 0,340(2)            | 0,341(2)            | 0,339(2)            |
| Ba– $O_{сеп.}$  | 0,303               | 0,303               | 0,302               | 0,304               | 0,310               |
| $\Delta BaO_{12}$   | $71 \cdot 10^{-4}$  | $76 \cdot 10^{-4}$  | $57 \cdot 10^{-4}$  | $58 \cdot 10^{-4}$  | $86 \cdot 10^{-4}$  |
| Поліедр $LaO_9$ Поліедр $PrO_9$ Поліедр $NdO_9$ Поліедр $SmO_9$ Поліедр $EuO_9$ |                     |                     |                     |                     |                     |
| Ln–1O2*   | 0,239(2)            | 0,229(3)            | 0,229(2)            | 0,224(2)            | 0,223(3)            |
| Ln–1O5  | 0,244(2)            | 0,246(3)            | 0,245(3)            | 0,262(3)            | 0,266(2)            |
| Ln–1O4  | 0,253(2)            | 0,252(1)            | 0,254(2)            | 0,253(1)            | 0,255(2)            |
| Ln–2O2  | 0,244(1)            | 0,244(2)            | 0,246(3)            | 0,250(2)            | 0,254(2)            |
| Ln–2O3  | 0,276(2)            | 0,271(2)            | 0,269(3)            | 0,252(2)            | 0,236(3)            |
| Ln–2O2  | 0,355(2)            | 0,355(3)            | 0,348(2)            | 0,342(2)            | 0,336(2)            |
| Ln– $O_{сеп.}$  | 0,276               | 0,274               | 0,273               | 0,270               | 0,266               |
| $\Delta LnO_9$  | $254 \cdot 10^{-4}$ | $270 \cdot 10^{-4}$ | $236 \cdot 10^{-4}$ | $218 \cdot 10^{-4}$ | $218 \cdot 10^{-4}$ |
| Поліедр $(Sc, In)O_6$   |                     |                     |                     |                     |                     |
| (Sc, In)–2O3  | 0,207(1)            | 0,207(2)            | 0,207(1)            | 0,208(2)            | 0,213(3)            |
| (Sc, In)–1O4  | 0,209(2)            | 0,205(1)            | 0,210(3)            | 0,207(2)            | 0,206(1)            |
| (Sc, In)–1O5  | 0,214(2)            | 0,217(3)            | 0,210(2)            | 0,213(1)            | 0,215(2)            |
| (Sc, In)–1O1  | 0,215(2)            | 0,214(1)            | 0,216(2)            | 0,213(2)            | 0,211(1)            |
| (Sc, In)–1O2  | 0,233(2)            | 0,234(3)            | 0,221(1)            | 0,216(2)            | 0,213(1)            |
| (Sc, In)– $O_{сеп.}$  | 0,214               | 0,214               | 0,212               | 0,211               | 0,212               |
| $\Delta (Sc, In)O_6$  | $18 \cdot 10^{-4}$  | $21 \cdot 10^{-4}$  | $6 \cdot 10^{-4}$   | $3 \cdot 10^{-4}$   | $2 \cdot 10^{-4}$   |

Примітка. Розрахунок ступеня деформації поліедрів  $MeO_n$  у кристалічній структурі  $BaLn_2ScInO_7$  проведено за формулою:  $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$  ( $R_i$  – відстані  $Me-O$ ,  $\bar{R}$  – середня відстань  $Me-O$ ,  $n$  – координаційне число) [6].

\* Міжблочна відстань ( $O_2$  – атом кисню октаедра  $(Sc, In)O_6$  із сусіднього перовськітоподібного блока).

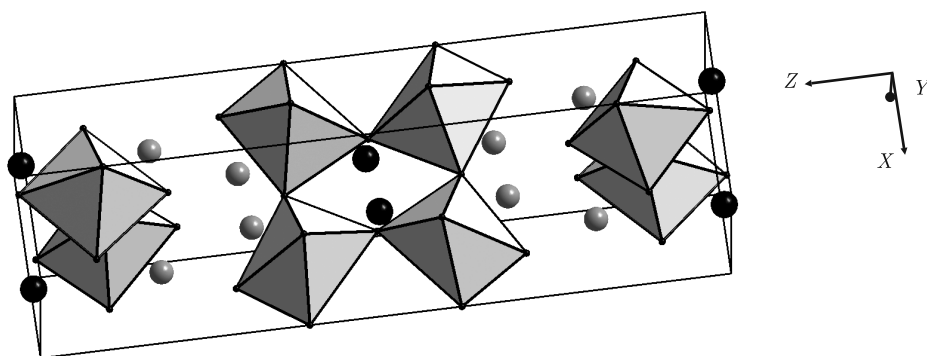


Рис. 1. Кристалічна структура  $BaPr_2ScInO_7$  у вигляді октаедрів  $(Sc, In)O_6$  та атомів Ba (темні кружечки) і атомів Pr (світлі кружечки)

$(Sc, In)O_6$  з'єднані тільки вершинами, причому кожний октаедр має п'ять спільних вершин з суміжними октаедрами одного й того самого блока. В напрямі діагоналі площини  $XY$  сусідні блоки зміщені один відносно іншого на половину ребра перовськітового кубу та чергуються один з одним.

Безпосередній зв'язок між октаедрами  $(Sc, In)O_6$  сусідніх перовськітоподібних блоків у ШПС  $BaLn_2ScInO_7$  відсутній. Блоки розділені шаром поліедрів  $MeO_9$  та утримуються разом за допомогою зв'язків  $-O-Me-O-$ . З дев'яти атомів кисню поліедра  $MeO_9$  вісім (чотири O2, два O3, один O4 та один O5) належать до того самого блока, що й атоми  $Me$ , а один атом кисню (O2) — до сусіднього блока. При цьому довжина вказаного між-блочного зв'язку  $Me-O_2$  (0,223–0,239 нм) найменша серед усіх зв'язків поліедра  $MeO_9$  і наближається до мінімально відомих відстаней  $Ln-O$  (табл. 3).

Останній факт вказує на неможливість знаходження значно більших, ніж РЗЕ, атомів барію в позиції 8j між перовськітоподібними блоками та на їх локалізацію лише в позиції 4f у великих внутрішньоблочних пустотах перовськітоподібного блока. В цій позиції координаційне число атомів барію дорівнює 12, а їх координаційний поліедр є деформованим кубооктаедром  $BaO_{12}$ .

Аналіз заселення кристалографічних позицій 4f й 8j атомами барію та РЗЕ у ШПС скандатоіндатів  $BaLn_2ScInO_7$  був проведений нами також шляхом розрахунку величини сум валентностей зв'язків (СВЗ) цих атомів у поліедрах  $MeO_9$  та  $MeO_{12}$ . Валентність зв'язку (s) визначали за формулою:  $s = \exp((R_0 - R)/B)$  [7], де  $R_0$  — табульована величина довжини одновалентного зв'язку, нм;  $R$  — експериментальна величина довжини зв'язку, нм;  $B$  — табульована величина дисперсії довжин зв'язку, яка використана при знаходженні  $R_0$  і дорівнює 0,037 нм. Суми валентностей зв'язків знаходили, підсумовуючи валентності усіх зв'язків:  $СВЗ = \sum s \cdot n$ , де  $n$  — кількість зв'язків даного типу.

Розраховані величини СВЗ для атомів барію і РЗЕ в поліедрах  $MeO_{12}$  (позиція 4f) й  $MeO_9$  (позиція 8j) показали, що на відміну від випадку розташування атомів барію в позиції 4f (СВЗ = 1,82–2,05), а атомів РЗЕ у позиції 8j (СВЗ = 2,54–2,84), величини СВЗ атомів барію та РЗЕ у гіпотетичних поліедрах  $BaO_9$  (3,86–4,75) та  $LnO_{12}$  (1,03–1,51) дуже істотно відрізняються від їх хімічних валентностей.

Отримані дані дають підстави для висновку про повністю упорядкований характер розподілу атомів барію та РЗЕ у шаруватій структурі  $BaLn_2ScInO_7$  із локалізацією атомів барію лише у внутрішньоблочних кубооктаедричних пустотах перовськітоподібного блока, а атомів РЗЕ лише у поліедрах  $LnO_9$ . Аналогічний розподіл атомів барію та РЗЕ має місце і в двошарових  $BaLn_2Sc_2O_7$  [2],  $BaLn_2In_2O_7$  [3] й  $BaLa_2Fe_2O_7$  [4] та зумовлений, очевидно, прагненням відносно менших атомів РЗЕ заселяти менші за розміром поліедри  $MeO_9$ .

Порівняння величин міжатомних відстаней  $Me-O$  і ступеня деформації ( $\Delta$ ) поліедрів  $MeO_n$  в кристалічній структурі  $BaLn_2ScInO_7$  ( $Ln-La-Eu$ ) виявило відмінності в характері їх залежностей від розміру атомів лантаноїдів.

Так, внутрішньоблочні кубооктаедри  $BaO_{12}$  значно меншою мірою деформовані, ніж зовнішньоблочні поліедри  $LnO_9$ , які “зшивають” сусідні перовськітоподібні блоки (див. табл. 3). Із збільшенням порядкового номеру РЗЕ, величини ступеня деформації кубооктаедрів  $BaO_{12}$  не зазнають значних змін, хоча характер їх деформації значно змінюється внаслідок збільшення відстаней  $Ba-4O_3$  (з 0,289 до 0,333 нм) та зменшення відстаней  $Ba-2O_5$  (з 0,310 до 0,267 нм) і  $Ba-2O_1$  (з 0,331 до 0,312 нм).

Розміри найбільш деформованих поліедрів  $LnO_9$  у скандатоіндатах  $BaLn_2ScInO_7$  очікувано зменшуються із зменшенням іонного радіуса РЗЕ. Слід зазначити, що із дев'яти атомів кисню поліедра  $LnO_9$  два атоми O2 розташовані на значно більших відстанях (0,336 — 0,355 нм) від атома РЗЕ, ніж решта, тому (з урахуванням наявності одного дуже короткого міжблочного зв'язку  $Ln-O_2$ ) координаційне число атомів РЗЕ можна розглядати як  $1 + 6 + 2$  (див. табл. 3).

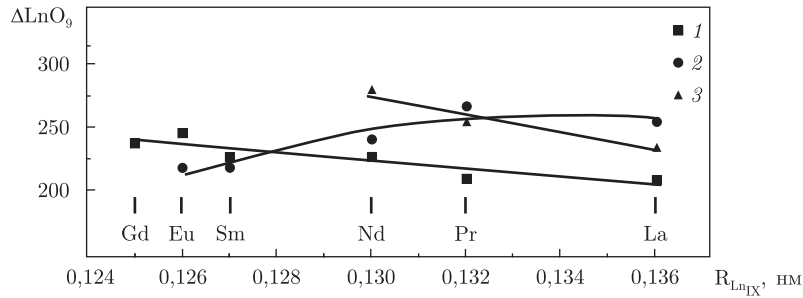


Рис. 2. Залежності ступеня деформації поліедрів  $\text{LnO}_9$  від величини кристалічного радіуса атомів РЗЕ у ШПС  $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  (1) [2],  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  (2) та  $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$  (3) [3]. У роботі використано систему іонних радіусів [6]

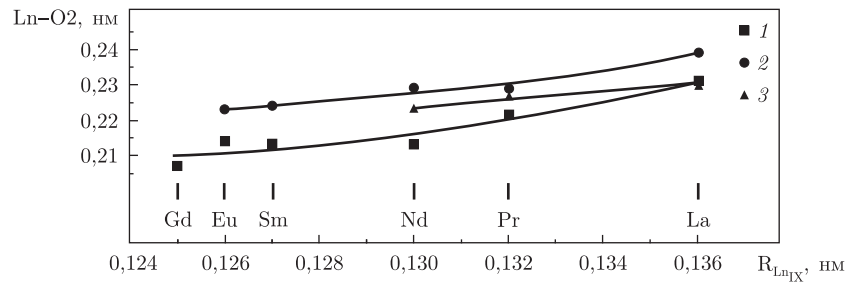


Рис. 3. Залежності довжини міжблочної відстані  $\text{Ln}-\text{O}_2$  від величини кристалічного радіуса атомів РЗЕ у ШПС  $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  (1) [2],  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  (2) та  $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$  (3) [3]

Зіставлення ступіней деформації ( $\Delta$ ) поліедрів  $\text{MeO}_n$  і величин міжатомних відстаней  $\text{Me}-\text{O}$  у кристалічних структурах скандатоіндатів  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$ , скандатів  $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  та індатів  $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$  показало різний характер їх залежностей від розміру атомів РЗЕ.

На відміну від скандатів й індатів, у скандатоіндатах  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  із зменшенням розміру атома РЗЕ ступені деформації поліедрів  $\text{LnO}_9$  зменшуються (рис. 2). Вірогідною причиною цього може бути наявність у В-позиції ШПС скандатоіндатів  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  різних за розмірами атомів скандію й індію.

У структурах скандатоіндатів  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$ , скандатів  $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  та індатів  $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$  величини довжин міжблочних відстаней  $\text{Ln}-\text{O}_2$  і аксіальні відстані атома типу  $(\text{Sc}, \text{In})-\text{O}_2$  в октаедрах  $(\text{Sc}, \text{In})\text{O}_6$  пропорційні із розмірами атомів РЗЕ (рис. 3, табл. 3), що дає підставу для такого припущення: однією із основних причин руйнації шаруватої структури цих сполук при зменшенні розміру атома РЗЕ є зменшення відстані  $\text{Ln}-\text{O}_2-(\text{Sc}, \text{In})$ , яке наближає двовимірну шарувату структуру до тривимірної, термодинамічно значно стабільнішої структури перовськіту. Зазначене припущення підтверджується наявністю перовськітної фази на основі  $\text{LnV}^{\text{III}}\text{O}_3$  у зразку валового складу  $\text{BaGd}_2\text{ScInO}_7$ .

Таким чином, вперше було синтезовано та визначено кристалічну структуру п'яти скандатоіндатів Руддлсдена-Поппера складу  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  ( $\text{Ln}-\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ). Аналіз особливостей будови ШПС скандатоіндатів  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  дав змогу виявити взаємозв'язки склад — будова ШПС, зокрема, визначити характер впливу розмірів атомів типів А й В у ШПС сполук Руддлсдена-Поппера типу  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  на ступінь деформації міжблочних поліедрів  $\text{MeO}_k$  і довжини міжблочних відстаней  $-\text{O}-\text{Me}-\text{O}-$ .

1. Александров К. С., Безносиков Б. В. Перовскиты. Настоящее и будущее. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 231 с.
2. Титов Ю. О., Белявина Н. М., Марків В. Я. та ін. Синтез та кристалічна структура  $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  // Доп. НАН України. – 2009. – № 5. – С. 172–178.
3. Титов Ю. О., Белявина Н. М., Марків В. Я. та ін. Синтез та кристалічна структура  $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$  // Там само. – 2010. – № 1. – С. 148–154.
4. Samaras D., Collomb A., Joubert J. C. Determination des structures de deux ferrites mixtes nouveaux de formule  $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$  et  $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$  // J. Solid State Chem. – 1973. – 7. – P. 337–348.
5. Марків В. Я., Белявина Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. Другої міжнар. конф. “Конструкційні та функціональні матеріали”, 14–16 жовт. 1997 р. – Львів, 1997. – С. 260–261.
6. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halogenides // Acta Crystallogr. – 1976. – A32, No 5. – P. 751–767.
7. Brown I. D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database // Ibid. – 1985. – B41, No 4. – P. 244–247.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 07.09.2010

**Ю. А. Титов, Н. Н. Белявина, В. Я. Марків,**  
член-корреспондент НАН України **Н. С. Слободяник, В. В. Полуbinsкий**

### **Синтез и кристаллическая структура скандатоиндатов $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$ (Ln — La, Pr, Nd, Sm, Eu)**

*Термообработкой совместноакристаллизованных нитратов синтезированы скандатоиндаты  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  (Ln — La, Pr, Nd, Sm, Eu) и методом рентгеновской дифракции на порошках определены их кристаллические слоистые перовскитоподобные структуры (СПС). Проанализированы особенности строения двухслойной СПС  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  (Ln — La–Eu) и установлены взаимосвязи состав — строение СПС. Определен характер влияния размеров атомов типов А и В в СПС  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  на степень деформации межблочных полиэдров  $\text{MeO}_k$  и длины межблочных расстояний —О–Ме–О–.*

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

### **Synthesis and crystal structure of scandatoindates $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$ (Ln — La, Pr, Nd, Sm, Eu)**

*The scandatoindates  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  (Ln — La, Pr, Nd, Sm, Eu) have been synthesized by heat treatment of co-crystallized nitrates, and their crystal layer perovskite-like structures are (LPS) determined by X-ray powder diffraction. The peculiarities of two-slab LPS of  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  (Ln — La–Eu) are analyzed, and the composition–constitution correlations of LPS have been identified. Character of influence of the A- and B-atoms sizes in LPS of  $\text{BaLn}_2\text{ScInO}_7$  on a degree of interblock polyhedrons  $\text{MeO}_k$  deformation and on interblock distances —O–Me–O– has been determined.*