

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.03.068>

УДК 548.312.3

Ю.О. Тітов¹, <https://orcid.org/0000-0001-9900-3751>

В.В. Чумак², <https://orcid.org/0000-0001-5892-3703>

М.В. Тимошенко¹, <https://orcid.org/0000-0003-3578-4979>

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

² Житомирський державний університет ім. Івана Франка

E-mail: tit@univ.kiev.ua

Синтез і кристалічна структура двошарових скандатів $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником

Методами рентгенівської порошкової дифракції встановлені умови ізовалентного заміщення атомів La на атоми Dy в A-позиції двошарової перовськітоподібної структури $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ за титом $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$: $0 \leq x \leq 1,0$. Методом Рітвельда визначена тетрагональна (пр. група $P4_2/mnt$) кристалічна структура фаз $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ з $x = 0,2, 0,4, 0,5, 0,6, 0,8$ та $1,0$. Основою кристалічної структури $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ є двовимірні (нескінченні в площині XY) перовськітоподібні блоки з двох шарів сполучених вершинами деформованих октаєдрів ScO_6 . Суміжні блоки зміщені один відносно одного на півребра перовськітового куба і чергуються один з одним у напрямку осі Z. За результатами розрахунку сум валентності зв'язків атомів Ba, La і Dy в полідрах BaO_9 , BaO_{12} та $(La_{2-x}Dy_x)O_9$ і $(La_{2-x}Dy_x)O_{12}$ встановлено упорядкований розподіл атомів Ba і PЗЕ у шаруватій перовськітоподібній структурі $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$. Атоми Ba локалізовані лише в позиції 4f всередині перовськітоподібного блока, а атоми PЗЕ – лише в позиції 8j на межі блоків. Сусідні перовськітоподібні блоки розділені шаром полієдрів $(La,Dy)O_9$ та утримуються разом міжблоковими зв'язками $-O-(La,Dy)-O-$. Встановлено, що ізовалентне заміщення атомів La на атоми Dy спричиняє зменшення довжини міжблокової відстані $(La,Dy)-O_2$, збільшення ступеня деформації міжблокових полієдрів $(La,Dy)O_9$ і зменшення ступеня деформації октаєдрів ScO_6 .

Ключові слова: сполуки $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ типу, шарувата перовськітоподібна структура, міжблокові відстані, деформація полієдрів.

Дослідження фазових рівноваг у системах на основі сполук сімейства $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) є, безсумнівно, важливим для створення нових функціональних матеріалів. Це обумовлено наявністю у представників цього сімейства комплексу цінних електрофізичних, каталітичних, іонообмінних та люмінес-

Цитування: Тітов Ю.О., Чумак В.В., Тимошенко М.В. Синтез і кристалічна структура двошарових скандатів $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2022. № 3. С. 68–76.
<https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.03.068>

центних властивостей [1]. Зокрема, авторами роботи [2] під час дослідження впливу вологи на резистивні параметри кераміки на основі одно- ($n = 1$) та двошарових ($n = 2$) скандатів $A_{n+1}Sc_nO_{3n+1}$ було показано, що ці матеріали за чутливістю та швидкодійністю не поступаються вже існуючим керамічним датчикам вологості.

Характер впливу ізоморфних заміщень на будову двошарових скандатів $SrLn_2Sc_2O_7$ встановлено в роботах [3, 4]. Проте для Ва-вмісних скандатів $BaLn_2Sc_2O_7$ такі дослідження досі не проводилися.

Мета даної роботи – встановлення області існування фаз з ШПС у системі $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$, визначення їх кристалічної структури та пошук кореляцій склад – особливості будови ШПС.

Скандати $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ синтезували шляхом спільної кристалізації (випарювання при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів ацетату Ва та нітратів РЗЕ і Sc із співвідношенням $Ba : La : Dy : Sc = 1 : 2 - x : x : 2$ з подальшою термообробкою одержаного продукту на газовому пальнику для видалення оксидів нітрогену. Отриману шихту пресували в диски і піддавали багатостадійній термообробці при 1570 К (з перетиранням та перепресуванням зразків після кожної стадії термообробки) до досягнення незмінного фазового складу. Як вихідні використані ацетат Ва, нітрати РЗЕ і Sc марок “хч”.

Рентгенівські дифракційні спектри полікристалічних зразків записано на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 у дискретному режимі (крок сканування $0,02^\circ$, експозиція в точці 5 с, інтервал кутів $2\theta = 20 \div 75^\circ$) на мідному фільтрованому (дуговий графітовий монохроматор перед лічильником) CuK_α -випромінюванні. Кристалічна структура одержаних зразків визначена методом Рітвельда. Первинна обробка дифракційних спектрів та структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу як описано в [5].

Рентгенофазовий аналіз термооброблених зразків показав, що дифрактограми фаз $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ з $0 < x \leq 1,0$ аналогічні таким для незаміщеного $BaLa_2Sc_2O_7$ з ШПС і добре індексуються в тетрагональній сингонії. Характер залежностей параметрів та об'ємів елементарних комірок фаз із ШПС складу $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ від ступеня заміщення атомів La відповідає закону Вегарда, що дає підставу розглядати їх як обмежений ряд твердих розчинів. Зразки фаз $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ з $x > 1$ неодноразові і містять додаткову фазу зі структурою типу перовськіту, основні відбиття якої добре індексуються кубічній сингонії з $a = 0,408$ нм.

Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ відповідає таким просторовим групам: центросиметричній $P4_2/mnm$ та нецентросиметричним $P4_2nm$ і $P\bar{4}n2$. Тест на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання полікристалічними зразками показав, що відносна інтенсивність сигналу $I_{2\omega}$ для $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ з ШПС становить $\sim 0,01 I_{2\omega}$ для нецентросиметричного $La_4Ti_4O_{14}$ із ШПС. Незначний сигнал $I_{2\omega}$ дає підставу однозначно віднести кристалічну структуру фаз $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ з $0 < x \leq 1,0$ до центросиметричної групи $P4_2/mnm$.

Початкову оцінку координатних параметрів атомів для початкових моделей структур $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ проведено за відомими структурними даними для $BaLa_2Sc_2O_7$ із двошаровою ШПС [6] (пр. гр. $P4_2/mnm$ (136)). Результати уточнення початкових моделей структур $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ представлено в табл. 1–3. Уточнені під час розрахунків

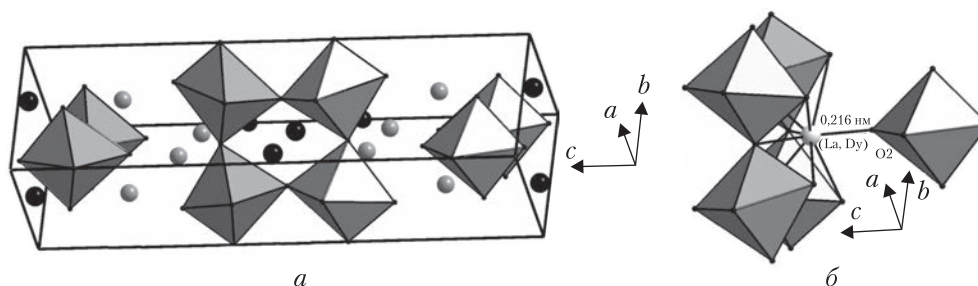


Рис. 1. Кристалічна структура $\text{BaLa}_{1,6}\text{Dy}_{0,4}\text{Sc}_2\text{O}_7$ у вигляді октаєдрів ScO_6 та атомів Ва (чорні кружечки) і атомів La, Dy (сірі кружечки) (а); будова міжблокової границі в ШПС $\text{BaLa}_{1,2}\text{Dy}_{0,8}\text{Sc}_2\text{O}_7$ у вигляді октаєдрів ScO_6 та атомів La, Dy (сірий кружечок) (б)

структури значення складу фаз у межах похибки визначення відповідають експериментально заданим.

ШПС фаз $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ утворена двовимірними (нескінченними в площині XY) перовськітоподібними блоками, кожен з яких складається з двох шарів з'єднаних вершинами деформованих октаєдрів ScO_6 (рис. 1, а). У напрямку діагоналі площини XY сусідні блоки зміщені на півребра перовськітового куба і чергуються один з іншим вздовж осі Z (див. рис. 1, а). Суміжні перовськітоподібні блоки в ШПС $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ розділені шаром полієдрів $(\text{La,Dy})\text{O}_9$ і утримуються разом за допомогою міжблокових зв'язків $-\text{O}-(\text{La,Dy})-\text{O}-$. З дев'яти атомів оксигену полієдра $(\text{La,Dy})\text{O}_9$ вісім (чотири $\text{O}(2)$, два $\text{O}(3)$, один $\text{O}(4)$ та один $\text{O}(5)$) належать до одного блока, а один атом оксигену ($\text{O}2$) належить до сусіднього блока (див. рис. 1, б). Довжина цього міжблокового зв'язку $(\text{La,Dy})-\text{O}2$ ($0,231(2)-0,214(1)$) нм найменша серед усіх зв'язків полієдра $(\text{La,Dy})\text{O}_9$ (див. табл. 3) і близька до мінімально відомих відстаней $\text{Dy}-\text{O}$. Це вказує на неможливість знаходження великих атомів Ва в позиції $8j$ у міжблокових полієдрах між перовськітоподібними блоками та на їх локалізацію лише в позиції $4f$ у внутрішньоблокових пустотах перовськітоподібного блока. У цій позиції координаційне число атомів Ва становить 12, а їх координаційним полієдром є деформований кубооктаєдр BaO_{12} .

Таблиця 1. Кристаліграфічні дані для $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $P4_2/mnm$ (136))

x	Параметри кристалічної ґратки, нм	Незалежні відбиття	Загальний ізотропний V фактор, нм ³	Фактор недостовірності, R_w
0[6]	$a = 0,5810(1), c = 2,0723(5)$	129	0,0172(7)	0,069
0,2	$a = 0,5808(4), c = 2,0684(9)$	110	0,0060(4)	0,065
0,4	$a = 0,58170(9), c = 2,0640(4)$	109	0,0053(4)	0,067
0,5	$a = 0,5811(1), c = 2,0606(5)$	109	0,0077(4)	0,066
0,6	$a = 0,5811(1), c = 2,0549(6)$	109	0,0085(4)	0,061
0,8	$a = 0,5804(2), c = 2,0477(7)$	76	0,0076(4)	0,061
1,0	$a = 0,5798(2), c = 2,041(1)$	77	0,0088(6)	0,055

Таблиця 2. Координати атомів у структурах $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$

Атом	Позиція	X			Y			Z					
		$X_{(Ba)}$	$X_{(Ln)}$	$X_{(Sc)}$	$X_{O(1)}$	$X_{O(2)}$	$X_{O(3)}$	$X_{O(4)}$	$X_{O(5)}$				
Ba	4f	$X_{(Ba)}$				$X_{(Ba)}$				0			
Ln	8j	$X_{(Ln)}$				$X_{(Ln)}$				$Z_{(Ln)}$			
Sc	8j	$X_{(Sc)}$				$X_{(Sc)}$				$Z_{(Sc)}$			
O(1)	4g	$X_{(O1)}$				$1 - X_{(O1)}$				0			
O(2)	8j	$X_{O(2)}$				$X_{O(2)}$				$Z_{O(2)}$			
O(3)	8h	0				0,5				$Z_{O(3)}$			
O(4)	4e	0				0				$Z_{O(4)}$			
O(5)	4e	0				0				$Z_{O(5)}$			
Координатні параметри													
x		$X_{(Ba)}$	$X_{(Ln)}$	$X_{(Sc)}$	$Z_{(Ln)}$	$X_{(Sc)}$	$Z_{(Sc)}$	$X_{(O1)}$	$X_{O(2)}$	$Z_{O(2)}$	$Z_{O(3)}$	$Z_{O(4)}$	$Z_{O(5)}$
0 [6]		0,2447(2)	0,2681(3)	0,2529(2)	0,1839(2)	0,4026(2)	0,806(2)	0,184(3)	0,290(2)	0,122(3)	0,101(2)	0,124(2)	0,396(3)
0,2		0,2571(2)	0,2653(2)	0,2513(1)	0,1852(3)	0,4043(2)	0,795(3)	0,184(3)	0,290(2)	0,124(2)	0,095(1)	0,126(2)	0,387(3)
0,4		0,2651(3)	0,2700(2)	0,2474(2)	0,1865(2)	0,4014(3)	0,785(2)	0,188(2)	0,290(2)	0,126(2)	0,090(1)	0,128(3)	0,387(2)
0,5		0,2661(2)	0,2670(3)	0,2439(3)	0,1876(2)	0,3997(2)	0,796(1)	0,184(2)	0,290(1)	0,126(2)	0,093(2)	0,127(1)	0,387(2)
0,6		0,2648(3)	0,2671(2)	0,2459(2)	0,1880(3)	0,4010(1)	0,788(2)	0,184(3)	0,290(2)	0,126(2)	0,093(2)	0,130(2)	0,384(3)
0,8		0,2666(2)	0,2687(3)	0,2471(2)	0,1899(2)	0,3984(2)	0,758(3)	0,185(1)	0,290(2)	0,127(1)	0,090(2)	0,130(2)	0,386(2)
1,0		0,2662(2)	0,2682(2)	0,2483(3)	0,1917(2)	0,4002(2)	0,760(1)	0,185(2)	0,291(1)	0,130(2)	0,090(1)	0,130(2)	0,378(2)

Аналіз заселення кристалографічних позицій 4f та 8j атомами Ва та РЗЕ в ШПС скандатів $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ був проведений нами також шляхом розрахунку величини сум валентностей зв'язків (СВЗ) цих атомів у полідрах MeO_9 та MeO_{12} . Валентність зв'язку (s) розраховували за формулою $s = \exp((R_0 - R) / B [8])$, де R_0 – табульована величина довжини одновалентного зв'язку (нм), R – експериментальна величина довжи-

Таблиця 3. Міжатомні відстані (нм), ступінь деформації полідрів $\text{MeO}_n(\Delta)$ у кристалічних структурах $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$

Відстань	$\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [6]	$x = 0,2$	$x = 0,4$	$x = 0,5$	$x = 0,6$	$x = 0,8$	$x = 1$
Полідр BaO_{12}							
Ba–O1	0,257(2)	0,270(2)	0,281(1)	0,276(2)	0,279(3)	0,286(2)	0,287(1)
Ba–O3	0,293(3)	0,284(1)	0,277(2)	0,281(3)	0,281(2)	0,276(2)	0,276(2)
Ba–O5	0,301(2)	0,307(2)	0,303(3)	0,302(2)	0,307(2)	0,302(3)	0,314(2)
Ba–O4	0,323(1)	0,332(3)	0,339(2)	0,343(2)	0,338(1)	0,340(2)	0,344(3)
Ba–O1	0,327(3)	0,314(2)	0,304(2)	0,310(3)	0,306(2)	0,296(3)	0,294(2)
$(\text{Ba}-\text{O})_{\text{сеп}}$	0,299	0,299	0,297	0,299	0,299	0,296	0,298
$\Delta \cdot 10^4$	60	50	55	60	51	55	65
Полідр LnO_9							
Ln–O2*	0,231(2)	0,227(2)	0,224(2)	0,222(1)	0,220(2)	0,216(2)	0,214(1)
Ln–O2	0,249(3)	0,250(2)	0,249(3)	0,248(2)	0,248(2)	0,247(3)	0,246(2)
Ln–O5	0,252(3)	0,244(3)	0,243(2)	0,246(3)	0,242(3)	0,245(2)	0,237(3)
Ln–O4	0,255(2)	0,252(3)	0,255(2)	0,252(3)	0,254(2)	0,255(2)	0,253(2)
Ln–O3	0,268(2)	0,278(3)	0,287(3)	0,284(2)	0,284(2)	0,290(3)	0,292(3)
Ln–O2	0,345(3)	0,343(2)	0,343(2)	0,343(2)	0,343(2)	0,342(3)	0,341(2)
$(\text{Ln}-\text{O})_{\text{сеп}}$	0,274	0,274	0,275	0,274	0,274	0,275	0,274
$\Delta \cdot 10^4$	208	211	218	223	228	233	247
Полідр ScO_6							
Sc–O3	0,206(3)	0,205(2)	0,206(2)	0,206(2)	0,206(2)	0,207(3)	0,206(2)
Sc–O1	0,207(3)	0,201(2)	0,206(2)	0,211(3)	0,206(2)	0,208(2)	0,204(3)
Sc–O5	0,208(3)	0,210(3)	0,206(2)	0,202(2)	0,205(2)	0,204(2)	0,209(3)
Sc–O4	0,209(3)	0,213(2)	0,215(2)	0,218(3)	0,216(2)	0,214(2)	0,215(2)
Sc–O2	0,240(2)	0,243(3)	0,235(2)	0,231(3)	0,234(2)	0,228(2)	0,229(2)
$(\text{Sc}-\text{O})_{\text{сеп}}$	0,213	0,213	0,212	0,212	0,212	0,211	0,211
$\Delta \cdot 10^4$	34	42	25	21	24	14	16

Примітка. Значення Δ розраховано за формулою [7]. *Міжблокова відстань.

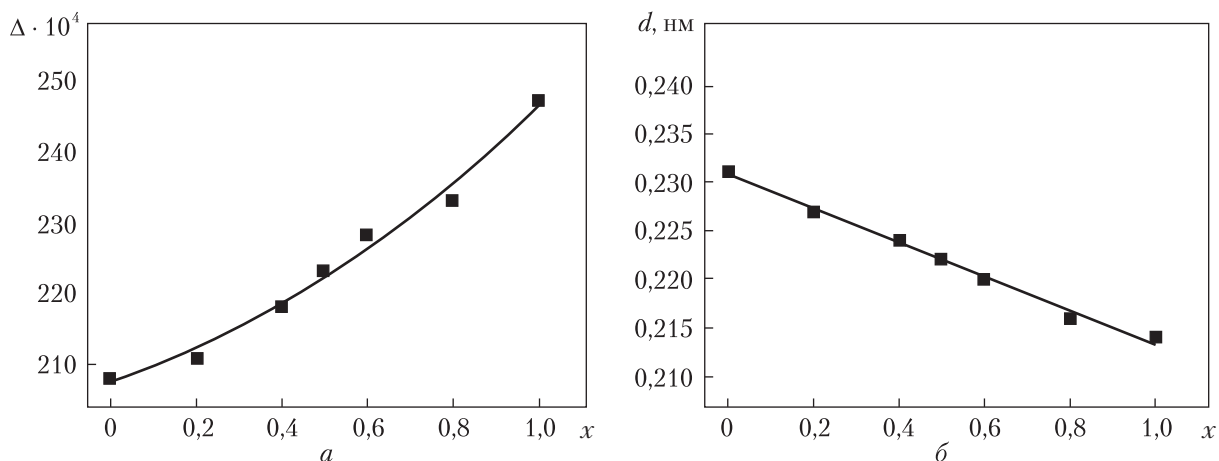


Рис. 2. Залежності ступеня деформації міжблокових поліедрів $(La,Dy)O_9$ (а) та довжини міжблокового зв'язку $(La,Dy)-O_2$ (б) у ШПС $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ від ступеня заміщення атомів лантану (значення x)

ни зв'язку (нм), а B – табульована величина дисперсії довжин зв'язку, яка використана для знаходження R_0 і дорівнює 0,037 нм. СВЗ розраховували за формулою $СВЗ = \sum s \cdot n$, де n – кількість зв'язків даного типу. При одночасному знаходженні в одній позиції атомів La та Dy для розрахунку СВЗ стандартне значення R_0 коректувалося за рівнянням $R_0 = R_0(La) \cdot K(La) + R_0(Dy) \cdot K(Dy)$, де $R_0(La)$ та $R_0(Dy)$ – табульовані величини довжини одновалентного зв'язку, а $K(La)$ та $K(Dy)$ – величини заповнення даної позиції. Як видно з даних табл. 4, величини СВЗ атомів Ba та РЗЕ в гіпотетичних поліедрах BaO_9 та LnO_{12} істотно відмінні від їх хімічних валентностей, тоді як при локалізації атомів Ba в

Таблиця 4. Розраховані величини сум валентностей зв'язків (СВЗ) для атомів барію та РЗЕ в поліедрах MeO_n ШПС $BaLa_2Sc_2O_7$ і $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$

x	$R_0(La_{2-x}Dy_x)$, нм	СВЗ			
		Позиція 4f		Позиція 8j	
		Поліедр		Поліедр	
		BaO_{12}	LnO_{12}	BaO_9	LnO_9
0 [6]	0,2172	2,20	1,62	3,88	2,86
0,2	0,21549	2,10	1,48	3,96	2,79
0,4	0,21378	2,19	1,47	3,95	2,65
0,6	0,21207	2,07	1,33	4,17	2,68
0,8	0,21036	2,22	1,37	4,31	2,58
1,0	0,20865	2,15	1,26	4,49	2,63

Примітка. Для зв'язку Ba–O $R_0 = 0,2285$ нм, для зв'язку La–O $R_0 = 0,2172$ нм, для зв'язку Dy–O $R_0 = 0,2001$ нм [8].

позиції 4f, а атомів РЗЕ в позиції 8j величини СВЗ цих елементів набагато ближчі до їх хімічних валентностей. Це свідчить про повністю впорядковане розташування атомів Ва та РЗЕ у ШПС $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ із розташуванням атомів Ва лише у внутрішньоблокових кубооктаедричних пустотах перовськітоподібного блока (поліедр BaO_{12}), а атомів РЗЕ тільки в поліедрах LnO_9 на межі блока.

Аналіз одержаних даних про будову ШПС фаз $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ та скандату $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [6] показав, що поступова заміна атомів La на атоми Dy спричиняє зменшення довжини міжблокової відстані (La,Dy)—O2 (зближення суміжних блоків), збільшення ступеня деформації міжблокових поліедрів (La,Dy) O_9 і зменшення ступеня деформації октаедрів ScO_6 в ШПС (див. табл. 3, рис. 2).

Зменшення відстані між перовськітоподібними блоками наближає будову двовимірної ШПС до будови тривимірного, термодинамічно більш стабільного перовськіту, що поряд зі збільшенням ступеня деформації міжблокових поліедрів (La,Dy) O_9 , призводить до дестабілізації ШПС і дає підстави для висновку, що саме цей фактор обумовлює обмеженість області твердих розчинів $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з ШПС та відсутність сполуки $\text{BaDy}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ з ШПС. Вищенаведене підтверджується появою фази зі структурою перовськіту в зразках $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з $x > 1$.

Зменшення ступеня деформації октаедрів ScO_6 в ШПС $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ (див. табл. 3) обумовлено, очевидно, різними розмірами катіона La^{3+} (0,1356 нм) порівняно з катіоном Dy^{3+} (0,1223 нм) [7]. Слід відзначити, що зменшення ΔScO_6 зі зменшенням розміру атома РЗЕ має місце і в ряду скандатів $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [6].

Таким чином, у роботі встановлені умови заміщення атомів La в скандаті $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ за типом $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1,0$) та визначена будова ШПС фаз $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з $x = 0,2, 0,4, 0,5, 0,6, 0,8, 1,0$. Аналіз одержаних даних дав змогу виявити структурні фактори, які обмежують область існування ШПС у системі $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ та встановити взаємозв'язки склад — особливості будови 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., Nakamura T., Itoh M. Humidity sensing effects of the layered oxides $\text{SrO} \cdot (\text{LaScO}_3)_n$ ($n = 1, 2, \infty$). *J. Ceram. Soc. Jap.* 1993. **101**, Iss. 1175. P. 800–803. <https://doi.org/10.2109/jcersj.101.800>
3. Titov Y., Belyavina N., Slobodyanik M., Nakonechna O., Strutynska N. Effect of strontium atoms substitution on the features of two-slab structure of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ scandates. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*. 2021. **9**, № 1. P. 44–50. <https://doi.org/10.17721/fujcV9I1P44-50>
4. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В., Наконечна О.І. Синтез та кристалічна структура ізовалентнозаміщених шаруватих скандатів $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2019. № 6. С. 228–235. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-228-235>
5. 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>
6. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Краєвська Я.А., Яшук В.П., Чумак В.В. Синтез та визначення кристалічної структури $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2009. № 5. С. 172–178.

7. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halcogenides. *Acta Cryst.* 1976. **A32**, № 5. P. 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
8. Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Cryst.* 1985. **B41**, № 4. P. 244–247. <https://doi.org/10.1107/S0108768185002063>

Надійшло до редакції 06.12.2021

REFERENCES

1. Alexandrov, K. S. & Beznosikov, B. V. (2004). Perovskites. Present and future. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN (in Russian).
2. 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, Iss. 1175, pp. 800-803. <https://doi.org/10.2109/jcersj.101.800>
3. Titov, Y., Belyavina, N., Slobodyanik, M., Nakonechna, O. & Strutynska, N. (2021). Effect of strontium atoms substitution on the features of two-slab structure of $Sr_{1-x}Ca_xLa_2Sc_2O_7$ scandates. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, 9, No. 1, pp. 44-50. <https://doi.org/10.17721/fujcV9I1P44-50>
4. Titov, Y. O., Belyavina, N. M., Slobodyanik, M. S., Chumak, V. V. & Nakonechna, O. I. (2019). Synthesis and crystal structure of isovalently substituted slab $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ scandates. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, No. 6, pp. 228-235 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-228-235>
5. 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>
6. Titov, Y. O., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S., Krayevska, Ya. A., Yaschuk, V. P. & Chumak, V. V. (2009). Synthesis and crystal structure of $BaLn_2Sc_2O_7$. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 5, pp.172-178 (in Ukrainian).
7. Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halcogenides. *Acta Cryst.*, A32, No. 5, pp. 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
8. Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Cryst.*, B41, No. 4, pp. 244-247. <https://doi.org/10.1107/S0108768185002063>

Received 06.12.2021

Y.A. Titov¹, <https://orcid.org/0000-0001-9900-3751>

V.V. Chumak², <https://orcid.org/0000-0001-5892-3703>

M.V. Tymoshenko¹, <https://orcid.org/0000-0003-3578-4979>

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv

² Zhytomyr Ivan Franko State University

E-mail: tit@univ.kiev.ua

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF TWO-SLAB SCANDATES $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$

The conditions of isovalent substitution of La atoms for Dy atoms in A-positions of the $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ two-slab perovskite-like structure of the $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ type ($0 \leq x \leq 1.0$) have determined by X-ray powder diffraction methods. Tetragonal crystal structure (space group $P4_2/mnm$) of the $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ phases with x equal to 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8 and 1.0 was determined by the Rietveld method. Crystal structure of $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ is based on the two-dimensional (infinite in the XY plane) perovskite-like blocks, consisting of two slabs of the deformed ScO_6 octahedra connected by vertices. Adjacent blocks are shifted in relation to each other by half an edge of the perovskite cube and are alternated with one another in the direction of Z axis. The calculation of the valence bond sums of the Ba, La, and Dy atoms in the BaO_9 , BaO_{12} , $(\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x)\text{O}_9$ and $(\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x)\text{O}_{12}$ polyhedra showed an ordered distribution of the Ba and REE atoms in the slab perovskite-like structure of $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$. Ba atoms are localized only at 4f position inside the perovskite block, while REE atoms are placed only at 8j position at the boundary of the perovskite block. The adjacent perovskite-like blocks are separated by a slab of $(\text{La,Dy})\text{O}_9$ polyhedra and held together by $-\text{O}-(\text{La,Dy})-\text{O}-$ interblock bonds. It is established that the isovalent substitution of La atoms by Dy atoms leads to decrease the length of the $(\text{La,Dy})-\text{O}_2$ interblock distance, increase the degree of deformation of the interblocks $(\text{La,Dy})\text{O}_9$ polyhedra and to decrease the degree of the ScO_6 octahedra deformation.

Keywords: compounds of $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ type, slab perovskite-like structure, interblock distances, polyhedron deformation.