

<https://doi.org/10.15407/dopovid2024.02.051>  
УДК 548.312.3

**Ю.О. Тітов**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-9900-3751>

**В.В. Чумак**<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-5892-3703>

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

<sup>2</sup> Житомирський державний університет ім. Івана Франка, Житомир, Україна

E-mail: titov1952@ukr.net, chumak@ua.fm

## Вплив заміщення атомів гадолінію на будову двошарової структури скандатів $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником

Методами рентгенівської порошкової дифракції встановлено умови ізовалентного заміщення атомів Gd на атоми Dy в A-позиції двошарової перовськітоподібної структури  $BaGd_2Sc_2O_7$  за типом  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ ;  $0 < x \leq 0,4$ . Методом Рітвельда визначено тетрагональну (просторова група  $P4_2/mpt$ ) кристалічну структуру фаз  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  з  $x = 0,2$  та  $0,4$ . Основою кристалічної структури  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  є двовимірні (нескінченні в площині XY) перовськітоподібні блоки завтовшки в два шари сполучених вершинами деформованих октаедрів  $ScO_6$ . Атоми Ba розташовані лише в позиції 4f всередині перовськітоподібного блока, а атоми рідкісноземельних елементів — лише в позиції 8j на межі перовськітоподібних блоків. Суміжні перовськітоподібні блоки розділені шаром поліедрів  $(Gd,Dy)O_9$  і утримуються разом за допомогою міжблокових зв'язків  $-O-(Gd,Dy)-O-$ . Встановлено, що ізовалентне заміщення атомів Gd на менші за розміром атоми Dy призводить до збільшення ступеня деформації міжблокових поліедрів  $(Gd,Dy)O_9$ . Такі зміни структури зумовлюють дестабілізацію міжблокового “зшиття” і є одними з основних причин руйнування шаруватої перовськітоподібної структури фаз  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  при  $x > 0,4$ . Результати дослідження можуть бути використані для цілеспрямованого регулювання структурно залежних властивостей матеріалів на основі скандату  $BaGd_2Sc_2O_7$ .

**Ключові слова:** сполуки типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ , шарувата перовськітоподібна структура, ізоморфізм, рентгенівська порошкова дифрактометрія.

**Вступ.** Особливості будови, зокрема деформованість, шаруватої перовськітоподібної структури (ШПС) представників сімейства сполук  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $A = Ba, Sr, Ca, Ln, Na, K$ ;  $B = Al, Ga, Fe, Ni, Cr, Sc, In, Ti, Sn, Zr, Hf, Pb, Mn$ ;  $n$  — кількість октаедрів  $BO_6$  в перовськітоподібному блоці ( $n = 1 — 3$ )) обумовлює наявність у них широкого комплексу фізико-

Цитування: Тітов Ю.О., Чумак В.В. Вплив заміщення атомів гадолінію на будову двошарової структури скандатів  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ . *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2024. № 2. С. 51—59. <https://doi.org/10.15407/dopovid2024.02.051>

© Видавець ВД «Академперіодика» НАН України, 2024. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

хімічних властивостей, який включає, зокрема, колосальний магнітоопір, надпровідність, діелектричні та резистивні властивості, іонну провідність, іонообмінні та люмінесцентні властивості, фотокаталітичну активність і низку інших [1–5].

Одним із шляхів регулювання деформованості ШПС і, відповідно, структурно чутливих властивостей сполук та фаз типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  є ізоморфні заміщення атомів у їх структурі. Для відомих на сьогодні скандатів  $A^{II}Ln_2Sc_2O_7$  ( $A^{II} = Sr, Ln = La - Tb$ ;  $A^{II} = Ba, Ln = La - Gd$ ) з двошаровою ШПС [6, 7] досить детально встановлено характер впливу ізовалентного заміщення атомів А-позиції на будову ШПС Sr,La-вмісних скандатів  $Sr_{1-x}Ca_xLa_2Sc_2O_7$  [8],  $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  [9] та двошарової ШПС Ba,La-вмісного скандату  $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  [10].

У рядах скандатів  $A^{II}Ln_2Sc_2O_7$  з ШПС ступінь деформованості структури зростає зі зменшенням розміру атомів РЗЕ, а найбільша розмірна невідповідність А- і В-підґраток ШПС зафіксована для скандату  $BaGd_2Sc_2O_7$  [6, 7]. Проте дотепер немає будь-яких даних щодо впливу ізоморфних заміщень на особливості будови ШПС ізоморфнозаміщених фаз на основі  $BaGd_2Sc_2O_7$ .

**Мета** даної роботи — визначення умов ізовалентного заміщення атомів Gd в ШПС  $BaGd_2Sc_2O_7$  за типом  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  і дослідження його впливу на особливості будови двошарової ШПС скандатів  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ .

$BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  синтезували шляхом сумісної кристалізації (випаровування в процесі інтенсивного перемішування) суміші водних розчинів ацетату Ba, нітратів Gd, Dy та Sc зі співвідношенням  $Ba : Gd : Dy : Sc = 1 : 2 - x : x : 2$  з подальшою термообробкою утвореного продукту на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів нітрогену. Отриману таким способом шихту перетирали, пресували у вигляді дисків і піддавали послідовному триступінчатому (з перетиранням та перепресуванням зразків після кожної стадії термообробки) прожарюванню за температури 1173 К (2 год) та 1573 К (2 год + 2 год). Як вихідні у дослідженні використано ацетат Ba та нітрати Gd, Dy та Sc марок “хч”.

Рентгенівські дифракційні спектри полікристалічних зразків записано на дифрактометрі “XRD-6000” (“Shimadzu”, Японія) в дискретному режимі (крок сканування  $0,02^\circ$ , експозиція в точці 5 с, інтервал кутів  $2\theta = 20-74^\circ$ ) на мідному фільтрованому (дуговий графітовий монохроматор перед лічильником)  $CuK_\alpha$ -випромінюванні. Кристалічну структуру одержаних зразків визначено методом Рітвельда. Первинне оброблення дифракційних спектрів та структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу як описано в [11].

Інтенсивність сигналу другої оптичної гармоніки  $I_{2\omega}$  лазерного випромінювання вимірювали на полікристалічних зразках за методикою [12] з використанням Nd:YAG лазера ( $\lambda_\omega = 1064$  нм,  $\lambda_{2\omega} = 532$  нм, частота повторення 12,5 Гц у режимі модуляції добротності).

У результаті рентгенофазового аналізу термооброблених ізовалентнозаміщених зразків  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  виявлено область фаз з ШПС при  $0 \leq x \leq 0,4$ . Дифрактограми фаз  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  із ШПС подібні до дифрактограми незаміщеного  $BaGd_2Sc_2O_7$  (пр. гр.  $P4_2/mnm$ ) [7], а їх індексування показало належність їх ШПС до тетрагональної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах відповідає таким можливим просторовим групам: центросиметричній  $P4_2/mnm$  та нецентросиметричним  $P4_2nm$  або  $P4n2$ .

Тест на генерацію сигналу другої оптичної гармоніки випромінювання Nd:YAG лазера показав, що відносна інтенсивність сигналу  $I_{2\omega}$  для  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  ( $0 < x \leq 0,4$ ) не переви-

ще  $0,01 I_{2\omega}$  для нецентросиметричної сполуки  $La_4Ti_4O_{14}$  із ШПС. Така незначна величина  $I_{2\omega}$  однозначно свідчить про належність ШПС фаз  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  (як і вихідної сполуки  $BaGd_2Sc_2O_7$ ) до центросиметричної просторової групи  $P4_2/mnm$ .

Зразки валового складу  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  з  $x > 0,4$  неодноразові і містять (крім фази з ШПС) додаткові фази зі структурою типу перовськіту та фази зі структурою типу  $CaFe_2O_4$ , кількісний вміст яких зростає зі збільшенням значення  $x$ . Загалом процес руйнування ШПС для  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  з  $x > 0,4$  можна описати рівнянням



де  $a + c = 2 - x$ ,  $a + b = x$ .

Виходячи з даних про розмір області з ШПС у системі  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) об'єктами дослідження впливу ізовалентного заміщення атомів Gd на атоми Dy були вибрані фази складу  $BaGd_{1,8}Dy_{0,2}Sc_2O_7$  та  $BaGd_{1,6}Dy_{0,4}Sc_2O_7$ .

Початкову оцінку координат атомів для вихідних моделей структури  $BaGd_{1,8}Dy_{0,2}Sc_2O_7$  та  $BaGd_{1,6}Dy_{0,4}Sc_2O_7$  виконано за відомими структурними даними для незаміщеного  $BaGd_2Sc_2O_7$  (пр. гр.  $P4_2/mnm$ ) [7]. Зіставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність. Результати процедури уточнення моделей наведено у табл. 1–3. Встановлений у результаті розрахунку структури склад речовин у межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

Визначення способу розподілу атомів Ba і рідкісноземельних елементів (РЗЕ) по кристалографічних позиціях  $4f$  і  $8j$  в ШПС  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  було проведено шляхом розрахунку величин сум валентностей зв'язків (СВЗ) цих атомів у ймовірних поліедрах  $BaO_{12}$  та  $BaO_9$  і  $(GdDy)O_{12}$  та  $(Gd,Dy)O_9$ . Валентність зв'язку ( $s$ ) розраховано за формулою  $s = \exp((R_0 - R)/B)$  [14], де  $R_0$  — табульоване значення довжини одновалентного зв'язку (нм),  $R$  — експериментальне значення довжини зв'язку (нм), а  $B$  — табульоване значення дисперсії довжин зв'язку, яке використано для знаходження  $R_0$  і становить 0,037 нм. СВЗ розраховано підсумовуванням валентності усіх зв'язків  $Me-O$ :  $СВЗ = \sum s \cdot n$ , де  $n$  — кількість зв'язків цього типу. У випадку одночасного заповнення однієї позиції атомами Gd та Dy під час розрахунку СВЗ стандартне значення  $R_0$  коректувалося за рівнянням  $R_0 = R_0(Gd) \cdot K(Gd) + R_0(Dy) \cdot K(Dy)$ , де  $R_0(Gd)$  та  $R_0(Dy)$  — табульовані величини довжини одновалентного зв'язку, а  $K(Gd)$  та  $K(Dy)$  — величини заповнення цієї позиції.

Як випливає 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 у разі локалізації атомів Ba в позиції  $4f$ , а атомів РЗЕ в позиції  $8j$  величини СВЗ цих елементів близькі до їх валентностей. Аналогічний спосіб розподілу атомів Ba та Gd має місце і в ШПС  $BaGd_2Sc_2O_7$  [7].

Кристалічна структура  $BaGd_{1,8}Dy_{0,2}Sc_2O_7$  та  $BaGd_{1,6}Dy_{0,4}Sc_2O_7$  утворена двовимірними (нескінченними в площині XY) перовськітоподібними блоками, кожен з яких складається з двох шарів деформованих октаєдрів  $ScO_6$  (рис. 1, а). Октаєдри в блоках з'єднані між собою лише вершинами таким чином, що кожний октаєдр має п'ять спільних вершин із суміжними октаєдрами одного і того ж блока. Сусідні перовськітоподібні блоки зсунуті один відносно іншого на пів ребра перовськітового куба в напрямку діагоналі площини XY і чергуються вздовж осі Z.

Таблиця 1. Структурні дані  $\text{BaGd}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $x = 0, 0,2$  та  $0,4$ )

Атом	Позиція	$\text{BaGd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [7]			$\text{BaGd}_{1,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Sc}_2\text{O}_7$			$\text{BaGd}_{1,6}\text{Dy}_{0,4}\text{Sc}_2\text{O}_7$				
		X	Y	Z	Заповнення позиції	X	Y	Z	Заповнення позиції	X	Y	Z
Ba	4f	0,2673(4)	0,2673(4)	0	1	0,2589(3)	0,2589(3)	0	1	0,2584(3)	0,2584(3)	0
Gd	8j	0,2713(3)	0,2713(3)	0,1865(2)	0,9	0,2756(2)	0,2756(2)	0,1858(2)	0,8	0,2765(3)	0,2765(3)	0,1856(2)
Dy	8j	—	—	—	0,1	0,2756(2)	0,2756(2)	0,1858(2)	0,2	0,2765(3)	0,2765(3)	0,1856(2)
Sc	8j	0,2624(3)	0,2624(3)	0,3917(2)	1	0,2568(2)	0,2568(2)	0,3949(3)	1	0,2586(3)	0,2586(3)	0,3943(2)
O(1)	4g	0,780(2)	0,220(2)	0	1	0,780(2)	0,220(2)	0	1	0,780(2)	0,220(2)	0
O(2)	8j	0,198(3)	0,198(3)	0,286(2)	1	0,194(2)	0,194(2)	0,285(3)	1	0,191(3)	0,191(3)	0,284(2)
O(3)	8h	0	0,5	0,110(2)	1	0	0,5	0,118(2)	1	0	0,5	0,119(2)
O(4)	4e	0	0	0,150(3)	1	0	0	0,150(2)	1	0	0	0,152(2)
O(5)	4e	0	0	0,401(3)	1	0	0	0,405(3)	1	0	0	0,404(3)
Просторова група		$R4_2/m\bar{m}$ (№ 136)			$R4_2/m\bar{m}$ (№ 136)			$R4_2/m\bar{m}$ (№ 136)				
Параметри кристалічної ґратки, нм		$a = 0,5776(1)$ $c = 1,9941(6)$			$a = 0,57751(4)$ $c = 1,9942(2)$			$a = 0,57751(7)$ $c = 1,9927(3)$				
Незалежні відбиття		127			99			99				
Загальний ізотропний В фактор, $\text{nm}^{-2}$		$0,39(3) \cdot 10^{-2}$			$0,32(2) \cdot 10^{-2}$			$0,14(3) \cdot 10^{-2}$				
Фактор недостовірності $R_w$		0,053			0,035			0,037				

Таблиця 2. Основні міжатомні відстані (нм) в кристалічних структурах  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$

<i>x</i>	Ba—2O1	Ba—2O5	Ba—4O3	Ba—2O4	Ba—2O1	Ln—O2*	Ln — O5	Ln — O4
0[7]	0,283(1)	0,274(1)	0,300(2)	0,370(3)	0,297(2)	0,207(1)	0,256(1)	0,233(2)
0,2	0,278(2)	0,273(2)	0,312(2)	0,366(3)	0,302(2)	0,209(2)	0,258(2)	0,236(1)
0,4	0,277(1)	0,275(1)	0,313(3)	0,369(3)	0,302(3)	0,208(2)	0,255(1)	0,236(2)
<i>x</i>	Ln—2O2	Ln—2O3	Ln—2O2	Sc — O4	Sc—2O3	Sc—O1	Sc—O5	Sc—O2
0[7]	0,253(2)	0,256(3)	0,336(2)	0,211(2)	0,205(1)	0,216(2)	0,215(2)	0,217(3)
0,2	0,249(2)	0,246(3)	0,341(2)	0,218(1)	0,206(2)	0,210(2)	0,211(1)	0,225(2)
0,4	0,248(2)	0,245(2)	0,344(3)	0,218(2)	0,206(1)	0,211(2)	0,212(2)	0,226(3)

\* Міжблокова відстань (O2 — атом оксигену октаедра  $ScO_6$  із суміжного перовськітоподібного блока).

Таблиця 3. Середні міжатомні відстані і ступінь деформації поліедрів  $MeO_n$  ( $\Delta$ ) в кристалічній структурі  $BaLn_2Sc_2O_7$  [7] та  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$

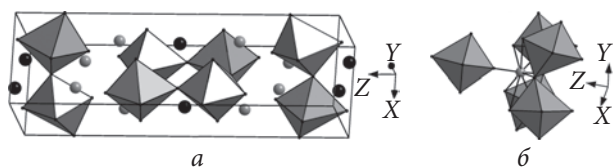
Ln	$BaO_{12}$		$LnO_9$		$ScO_6$	
	Середня відстань Ba—O, нм	$\Delta \cdot 10^4$	Середня відстань Ln—O, нм	$\Delta \cdot 10^4$	Середня відстань Sc—O, нм	$\Delta \cdot 10^4$
La	0,299	60	0,274	208	0,213	34
Pr	0,300	53	0,271	209	0,212	46
Nd	0,301	59	0,269	227	0,212	19
Sm	0,302	83	0,268	227	0,212	10
Eu	0,306	80	0,265	249	0,211	7
Gd	0,304	103	0,265	237	0,211	7
<i>x</i> = 0,2	0,307	98	0,264	268	0,213	10
<i>x</i> = 0,4	0,308	103	0,264	288	0,213	11

Примітка. Ступінь деформації октаедрів  $MeO_n$  у кристалічній структурі розраховано за формулою  $\Delta = 1/n \sum [(R_i - R)/R]^2$  ( $R_i$  — відстань  $Me-O$ ,  $R$  — середня відстань  $Me-O$ ,  $n$  — координаційне число) [13].

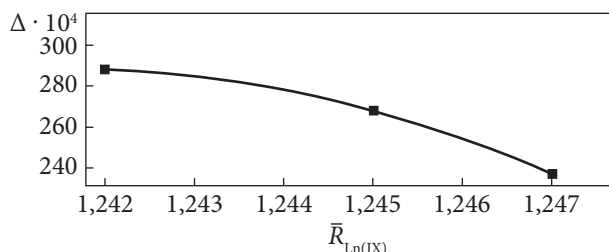
Таблиця 4. Розраховані величини сум валентностей зв'язків (СВЗ) для атомів Ва та РЗЕ в поліедрах  $MeO_n$  ШПС  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$

<i>x</i>	$R_0 (Gd_{2-x}Dy_x)$ , нм	СВЗ			
		Позиція 4f		Позиція 8j	
		$BaO_{12}$	$LnO_{12}$	$BaO_9$	$LnO_9$
0	0,2065	1,98	1,09	5,24	2,89
0,2	0,2059	1,87	1,01	5,45	2,96
0,4	0,2052	1,84	0,98	5,59	2,98

Примітка. Для зв'язку Ва—O  $R_0 = 0,2285$  нм, для зв'язку Gd—O  $R_0 = 0,2065$  нм, для зв'язку Dy—O  $R_0 = 0,2001$  нм [14].



**Рис. 1.** Кристалічна структура  $\text{BaGd}_{1,6}\text{Dy}_{0,4}\text{Sc}_2\text{O}_7$  у вигляді октаедрів  $\text{ScO}_6$  та атомів Ba (чорні кружечки) і атомів Gd та Dy (сірі кружечки) (а) і будова міжблокової межі в ШПС  $\text{BaGd}_{1,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Sc}_2\text{O}_7$  у вигляді октаедрів  $\text{ScO}_6$  та атомів Gd та Dy (сірий кружечок) (б)



**Рис. 2.** Залежність ступеня деформації міжблокових поліедрів  $\text{LnO}_9$  від величини середнього іонного радіуса атомів РЗЕ у двошаровій ШПС  $\text{BaGd}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$

Безпосереднього зв'язку між октаедрами суміжних блоків немає, між ними розташований шар поліедрів  $(\text{Gd,Dy})\text{O}_9$  (див. рис. 1), а блоки утримуються разом за допомогою міжблокових зв'язків  $-\text{O}-(\text{Gd,Dy})-\text{O}-$  (див. рис. 1, б). Необхідність утворення такого типу зв'язків обумовлює зсув атомів Gd та Dy з кубооктаедричних пустот майже до межі перовськітоподібного блока. З цієї причини їх координаційне число знижується до 9.

В оточення атомів Gd та Dy входять вісім (чотири O2, 2O3, 1O4, 1O5) атомів оксигену того ж самого перовськітоподібного блока на відстанях 0,236—0,344 нм (див. табл. 2) і один (O2) атом оксигену сусіднього блока (див. табл. 2, рис. 1, б). Слід відзначити, що в поліедри  $(\text{Gd,Dy})\text{O}_9$  два атоми O2 знаходяться значно далі (0,341(2)—0,344(3) нм) (див. табл. 2) від атома РЗЕ, ніж решта атомів оксигену, тому координаційне число атомів РЗЕ можна інтерпретувати як 7 + 2.

Довжина міжблокового зв'язку  $(\text{Gd, Dy})-\text{O}2$  (0,208—0,209 нм) в ШПС  $\text{BaGd}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  близька до мінімально відомих відстаней  $(\text{Gd, Dy})-\text{O}$  і значно коротша за відомі відстані  $\text{Ba}-\text{O}$ . Це підтверджує зроблений на підставі результатів розрахунку СВЗ висновок про повністю впорядковане розташування атомів Ba та РЗЕ у ШПС  $\text{BaGd}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  із локалізацією атомів Ba лише у внутрішньоблоковому просторі перовськітоподібного блока, де їх координаційний поліедр являє собою деформований кубооктаедр  $\text{BaO}_{12}$ , а атомів РЗЕ лише у поліедрах  $(\text{Gd,Dy})\text{O}_9$  на границях перовськітоподібних блоків. Вірогідною причиною такого способу розподілу атомів Ba та РЗЕ у двошаровій ШПС  $\text{BaGd}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  є, очевидно, прагнення відносно менших атомів РЗЕ заселяти менші за розміром поліедри  $\text{MeO}_9$ .

Аналіз наведених у цій роботі даних про будову структури фаз  $\text{BaGd}_{1,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Sc}_2\text{O}_7$  і  $\text{BaGd}_{1,6}\text{Dy}_{0,4}\text{Sc}_2\text{O}_7$ , а також структурних даних для скандату  $\text{BaGd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  [7] виявив, що заміщення атомів Gd на менші атоми Dy в ШПС  $\text{BaGd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  зумовлює зростання ступеня деформації міжблокових поліедрів  $(\text{Gd,Dy})\text{O}_9$  (див. табл. 3, рис. 2).

Слід відзначити, що в ряду незаміщених скандатів  $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  з ШПС максимальні значення  $\Delta\text{LnO}_9$  спостерігаються у кінцевих членів ряду ( $\text{Ln} = \text{Eu, Gd}$ ) і є одними з найвищих серед сполук сімейства  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  (див. табл. 3). Подальше (при  $x > 0,4$ ) збільшення ступеня деформації міжблокових поліедрів  $(\text{Gd,Dy})\text{O}_9$  спричинятиме таке



зростання напруженості в міжблоковому просторі ШПС  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ , яка руйнує її. Це дає підстави для висновку, що саме цей чинник зумовлює обмеженість області твердих розчинів  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  з ШПС ( $0 < x \leq 0,4$ ) і неможливість утворення скандату  $BaDy_2Sc_2O_7$  із ШПС.

Входження менших атомів Dy в ШПС  $BaGd_2Sc_2O_7$  практично не змінює довжину міжблокової відстані (Gd,Dy)—O (див. табл. 2), хоча в ШПС La-вмісних твердих розчинів  $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  має місце її зменшення зі збільшенням ступеня заміщення атомів La [10]. Імовірною причиною цієї відмінності є той факт, що довжина міжблокової відстані Gd—O для  $BaGd_2Sc_2O_7$  вже є найменшою серед усіх відомих індивідуальних скандатів  $BaLn_2Sc_2O_7$  (Ln = La — Gd) з ШПС [7]. Подальше зменшення довжини відстані між блоками спричинить з'єднання суміжних двошарових перовськітоподібних блоків і перетворення двовимірної ШПС у тривимірну структуру перовськіту.

**Висновок.** Встановлено межі ізовалентного заміщення атомів Gd на атоми Dy у двошаровій ШПС скандату  $BaGd_2Sc_2O_7$  за типом  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  і методом Рітвельда визначено будову ШПС фаз  $BaGd_{1,8}Dy_{0,2}Sc_2O_7$  та  $BaGd_{1,6}Sm_{0,4}Sc_2O_7$ . Аналіз одержаних даних показав наявність взаємозв'язку між ступенем деформації міжблокових поліедрів  $LnO_9$  і ступенем ізовалентного заміщення атомів Gd. Максимальні значення  $\Delta LnO_9$  і мінімальні довжини міжблокової відстані Ln—O<sub>2</sub> у ШПС фаз  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  дають підстави очікувати наявності у них також екстремальних параметрів структурно чутливих властивостей.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Schaak R.E., Mallouk T.E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions. *Chem. Mater.* 2002. **14**, № 4. P. 1455—1471. <https://doi.org/10.1021/cm010689m>
2. Ding P., Li W., Zhao H., Wu C., Zhao L., Dong B., Wang S. Review on Ruddlesden—Popper perovskites as cathode for solid oxide fuel cells. *J. Phys.: Materials.* 2021. **4**, № 2. 022002. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/abe392>
3. Xiao H., Liu P., Wang W., Ran R., Zhou W., Shao Z. Ruddlesden—Popper perovskite oxides for photocatalysis-based water splitting and wastewater treatment. *Energy Fuels.* 2020. **34**, № 8. P. 9208—9221. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02301>
4. 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**, № 1175. P. 800—803. <https://doi.org/10.2109/jcersj.101.800>
5. Kamimura S., Yamada H., Xu C.-N. Strong reddish-orange light emission from stress-activated  $Sr_{n+1}Sn_nO_{3n+1} : Sm^{3+}$  ( $n = 1, 2, \infty$ ) with perovskite-related structures. *Appl. Phys. Lett.* 2012. **101**, № 9. 091113. <https://doi.org/10.1063/1.4749807>
6. 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.
7. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Краєвська Я.А., Ящук В.П., Чумак В.В. Синтез та визначення кристалічної структури  $BaLn_2Sc_2O_7$ . *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2009. № 5. С. 172—178.
8. Titov Y., Belyavina N., Slobodyanik M., Nakonechna O., Strutynska N. Effect of strontium atoms substitution on the features of two-slab structure of  $Sr_{1-x}Ca_xLa_2Sc_2O_7$  scandates. *Fr.-Ukr. J. Chem.* 2021. **9**, № 1. P. 44—50. <https://doi.org/10.17721/fujcV9I1P44-50>
9. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В., Наконечна О.І. Синтез та кристалічна структура ізовалентнозаміщених шаруватих скандатів  $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ . *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2019. № 6. С. 228—235. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-228-235>
10. 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/dopovid2022.03.068>

11. 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.39.04.054>
12. Kurtz S.K., Perry T.T. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. *J. Appl. Phys.* 1968. **39**, № 8. P. 3798—3813. <https://doi.org/10.1063/1.1656857>
13. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976. **A32**, № 5. P. 751—767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
14. 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 01.11.2023

## REFERENCES

1. Schaak, R. E. & Mallouk, T. E. (2002). Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions. *Chem. Mater.*, 14, No. 4, pp. 1455-1471. <https://doi.org/10.1021/cm010689m>
2. Ding, P., Li, W., Zhao, H., Wu, C., Zhao, L., Dong, B. & Wang, S. (2021). Review on Ruddlesden—Popper perovskites as cathode for solid oxide fuel cells. *J. Phys.: Materials*, 4, No. 2, 022002. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/abe392>
3. Xiao, H., Liu, P., Wang, W., Ran, R., Zhou, W. & Shao, Z. (2020). Ruddlesden—Popper perovskite oxides for photocatalysis-based water splitting and wastewater treatment. *Energy Fuels*, 34, No. 8, pp. 9208-9221. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02301>
4. Kim, I.-S., Nakamura, T. & Itoh, M. (1993). Humidity sensing effects of the layered oxides  $\text{SrO} \cdot (\text{LaScO}_3)_n$  ( $n = 1, 2, \infty$ ). *J. Ceram. Soc. Jap.*, 101, No. 1175, pp. 800-803. <https://doi.org/10.2109/jcersj.101.800>
5. Kamimura, S., Yamada, H. & Xu, C.-N. (2012). Strong reddish-orange light emission from stress-activated  $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}:\text{Sm}^{3+}$  ( $n = 1, 2, \infty$ ) with perovskite-related structures. *Appl. Phys. Lett.*, 101, No. 9, 091113. <https://doi.org/10.1063/1.4749807>
6. Titov, Y. O., 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).
7. 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  $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ . *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 5, pp.172-178 (in Ukrainian).
8. Titov, Y., Belyavina, N., Slobodyanik, M., Nakonechna, O. & Strutynska, N. (2021). 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. *Fr.-Ukr. J. Chem.*, 9, No. 1, pp. 44-50. <https://doi.org/10.17721/fujcV9I1P44-50>
9. Titov, Y. O., Belyavina, N. M., Slobodyanik, M. S., Chumak, V. V. & Nakonechna, O. I. (2019). Synthesis and crystal structure of isovalently substituted slab  $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  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>
10. Titov, Y. A., Chumak, V. V. & Tymoshenko, M. V. (2022). Synthesis and crystal structure of two-slab scandates  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ . *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 3, pp. 68—76 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.03.068>
11. 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.39.04.054>
12. Kurtz, S. K. & Perry, T. T. (1968). A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. *J. Appl. Phys.*, 39, No. 8, pp. 3798-3813. <https://doi.org/10.1063/1.1656857>
13. Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, A32, No. 5, pp. 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
14. 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 01.11.2023



Y.A. Titov<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-9900-3751>

V.V. Chumak<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-5892-3703>

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

<sup>2</sup>Zhytomyr Ivan Franko State University, Zhytomyr, Ukraine

E-mail: titov1952@ukr.net, chumak@ua.fm

EFFECT OF SUBSTITUTION OF GADOLINIUM ATOMS  
ON THE TWO-SLAB STRUCTURE OF SCANDATES  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$

The conditions of isovalent substitution of Gd atoms for Dy atoms in the A-positions of the  $BaGd_2Sc_2O_7$  two-slab perovskite-like structure of the  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  type ( $0 < x \leq 0.4$ ) have determined by X-ray powder diffraction methods. Tetragonal crystal structure (space group  $P4_2/mnm$ ) of the  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  phases with  $x$  equal to 0.2, and 0.4 was determined by the Rietveld method. The crystal structure of  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  is based on two-dimensional (infinite in the XY plane) perovskite-like blocks with a thickness of two slabs of deformed  $ScO_6$  octahedra connected by vertices. Ba atoms are located only at 4f position inside the perovskite block, while rare earth element atoms are located only at position 8j at the perovskite block boundary. The adjacent perovskite-like blocks are separated by a slab of  $(Gd,Dy)O_9$  polyhedra and held together by  $-O-(Gd,Dy)-O-$  interblock bonds. It is established that the isovalent substitution of Gd atoms by smaller Dy atoms leads to an increase in the degree of deformation of the interblocks polyhedra  $(Gd,Dy)O_9$ . Such structural changes destabilize the interblock “crosslinking” and are one of the main reasons for the destruction of the slab perovskite-like structure of  $BaGd_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  phases at  $x > 0.4$ . The research results could be used for purposeful regulation of structurally dependent properties of materials based on the  $BaGd_2Sc_2O_7$  scandate.

**Keywords:** compounds of  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  type, slab perovskite-like structure, isomorphism, X-ray powder diffraction.