

Ю.О. Тітов<sup>1</sup>, Н.М. Білявина<sup>1</sup>, М.С. Слободяник<sup>1</sup>, О.І. Наконечна<sup>2</sup>,  
Н.Ю. Струтинська<sup>1</sup>, В.В. Чумак<sup>3</sup>

## Вплив заміщення атомів скандію на будову двошарової структури скандату $BaGd_2Sc_2O_7$

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна, [titov1952@ukr.net](mailto:titov1952@ukr.net)

<sup>2</sup>Лабораторія досліджень поверхні та технологій покриттів, ЕМРА – Швейцарська федеральна лабораторія матеріалознавства і технологій, Дюбендорф, Швейцарія, [lesnak4@gmail.com](mailto:lesnak4@gmail.com)

<sup>3</sup>Житомирський державний університет імені Івана Франка, Житомир, Україна, [chumak@ua.fm](mailto:chumak@ua.fm)

Методом рентгенівської порошкової дифракції визначена тетрагональна (просторова група  $P4_2/mnm$  (№ 136)) кристалічна структура ізовалентнозаміщеної фази  $BaGd_2Sc_{2-x}In_xO_7$  з  $x = 0,5$ . Кристалічна структура  $BaGd_2Sc_{1,5}In_{0,5}O_7$  складається з двовимірних перовськітоподібних блоків товщиною в два шари зв'язаних вершинами октаєдрів  $(Sc,In)O_6$ . Між блоками розташований шар полієдрів  $GdO_9$ . Безпосередні зв'язки  $(Sc,In) - O - (Sc,In)$  між октаєдрами суміжних блоків відсутні. Вони „зшиті” між собою за допомогою  $- O - Gd - O -$  зв'язків. Атоми Ва впорядковано розміщені лише в кубооктаєдричних порожнинах перовськітоподібного блоку, а їх координаційне число дорівнює 12. Аналіз кристалохімічних характеристик  $BaGd_2Sc_2O_7$  та  $BaGd_2Sc_{1,5}In_{0,5}O_7$  показав, що при ізовалентному заміщенні атомів Sc на більші атоми In в шаруватій перовськітоподібній структурі відбувається збільшення ступенів деформації октаєдрів  $(Sc,In)O_6$ , міжблокових полієдрів  $GdO_9$ , середньої довжини зв'язку  $(Sc,In) - O$  та зменшення ступеня деформації кубооктаєдрів  $BaO_{12}$ . Такі зміни призводять до дестабілізації шаруваті перовськітоподібної структури і обумовлюють обмеженість області твердих розчинів  $BaGd_2Sc_{2-x}In_xO_7$  та відсутність сполуки  $BaGd_2In_2O_7$ .

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

Подано до редакції 05.09.2023; прийнято до друку 19.12.2023.

### Вступ

Наявність комплексу структурно чутливих властивостей у сполук сімейства  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $A = Ba, Sr, Ca, Ln, Na, K; B = Al, Ga, Fe, Ni, Cr, Sc, In, Ti, Sn, Zr, Hf, Pb, Mn; n$  – кількість октаєдрів  $BO_6$  в перовськітоподібному блоці ( $n = 1 - 3$ )), обумовлених особливостями їх шаруваті перовськітоподібної структури (ШПС) [1-6], робить актуальною та важливою задачу дослідження впливу ізоморфних заміщень на будову та характеристики фаз на їх основі.

Керамічні оксидні матеріали з оксиген-іонною провідністю, які включають чисті оксиген-іонні

провідники та змішані оксиген-іонні та електронні або діркові провідники, привертають значну увагу через їх потенційне застосування для кисневих мембран, датчиків кисню та в твердих оксидних паливних елементах.

Оксиген-іонна провідність виявлена у індивідуальних та скандатів типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $A = Sr, Ba, Ln, B = Sc, In$ ) з одношаровою ( $n = 1$ ) ШПС та детально досліджена в роботах [7-11]. Оскільки оксиген-іонна провідність сильно залежить від кристалічної структури, представляло беззаперечний інтерес синтезувати та встановити особливості будови нових ізоморфно заміщених скандатів типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  з двошаровою ШПС.

В попередніх роботах встановлені особливості впливу ізовалентного заміщення атомів в одно- і двошарових стронційвмісних скандатах  $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{LaScO}_4$  [12],  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$  [13],  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  [14],  $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  [15],  $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$  [16] та в двошаровому барійвмісному скандаті  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  [17] на будову їх ШПС. Проте досліджень впливу заміщення атомів Sc на будову двошарової ШПС скандатів  $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  досі не проводилось.

Метою даної роботи було дослідження впливу заміщення атомів Sc більшими атомами In на будову вихідних двошарових скандатів  $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$ ), зокрема крайнього члена цього ряду з найбільшим ступенем деформації ШПС –  $\text{BaGd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  [18]. За об'єкт дослідження вибрана фаза  $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$  зі складом близьким до максимальної межі заміщення атомів Sc в ШПС зразків системи  $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$  ( $x = 0,6 \div 0,7$ ) [19].

## I. Матеріали і методи

Синтез  $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$  проводився шляхом сумісної кристалізації (випаровування при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів ацетату Ba, нітратів Gd, Sc та In зі співвідношенням  $\text{Ba} : \text{Gd} : \text{Sc} : \text{In} = 1 : 2 : 1,5 : 0,5$  з наступною термообробкою одержаного продукту на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів нітрогену. Отриману таким способом шихту перетирали, пресували у вигляді дисків та піддавали послідовному триступінчатому (з перетиранням та перепресовкою зразків після кожної стадії термообробки) прожарюванню при 1173 K (5 годин) та 1573 K (2 години + 2 години). Як вихідні у роботі використано ацетат Ba та нітрати Gd, Sc та In марок "хч".

Рентгенівські дифракційні спектри полікристалічних зразків записано на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 в дискретному режимі (крок сканування  $0,02^\circ$ , експозиція в точці 7 секунд, інтервал кутів  $2\theta = 19 - 68^\circ$ ) на мідному фільтрованому (дуговий графітовий монохроматор перед лічильником)  $\text{CuK}_\alpha$  випромінюванні. Кристалічна структура одержаних зразків визначена методом Рітвельда. Первинна обробка дифракційних спектрів та структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу, як описано в [20].

Вимірювання інтенсивності сигналу другої оптичної гармоніки  $I_{2\omega}$  лазерного випромінювання проведено на полікристалічних зразках за методикою [21] з використанням Nd:YAG лазера у режимі модуляції добротності (пікова щільність потужності лазерного випромінювання на довжині хвилі  $\lambda_\omega = 1064$  нм  $20$  МВт/см<sup>2</sup>, тривалість імпульсу 15 наносекунд, площа поперечного перерізу пучка  $0,9$  мм<sup>2</sup>).

## II. Експериментальні результати

Дифрактограма  $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$  (рис. 1) подібна до дифрактограми двошарового  $\text{BaGd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  (пр. гр.  $P4_2/mnm$ ) [18]. Її індексування показало належність ШПС  $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$  до тетрагональної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмі  $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$  відповідає таким можливим просторовим групам: центросиметричній  $P4_2/mnm$  та нецентросиметричній  $P4_2nm$  або  $P\bar{4}n_2$ .

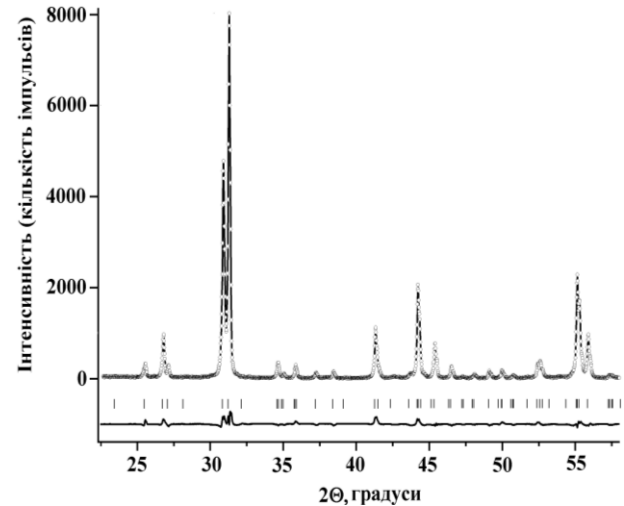


Рис. 1. Експериментальна (кружечки), розрахункова (суцільна лінія) та різницєва (нижня лінія) дифрактограма  $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$  ( $\text{Cu K}\alpha$  випромінювання).

Результати тесту на генерацію сигналу другої оптичної гармоніки лазерного випромінювання показали, що інтенсивність сигналу  $I_{2\omega}$  для  $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$  має той же порядок, що і для центросиметричного незаміщеного  $\text{BaGd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ . Це дає підставу для однозначного висновку про належність кристалічної структури фаз  $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$  до центросиметричної просторової групи  $P4_2/mnm$ .

Початкову оцінку координат атомів для вихідної моделі структури  $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$  проведено за відомими структурними даними для незаміщеного  $\text{BaGd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  (пр.гр.  $P4_2/mnm$ ) [18]. Співставлення експериментальних і розрахованих для такої моделі структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність. Результати уточнення моделі наведено у табл. 1, 2. Визначений при розрахунку структури склад речовини в межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

ШПС  $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_7$  утворена двовимірними (нескінченими в площині XY) перовськітоподібними блоками, які складаються з двох шарів з'єднаних вершинами октаєдрів  $(\text{ScIn})\text{O}_6$  (рис. 2а) між якими розташований шар полієдрів  $\text{GdO}_9$ .

Октаєдри  $(\text{ScIn})\text{O}_6$  в блоках з'єднані лише вершинами, причому кожний октаєдр має п'ять спільних вершин з суміжними октаєдрами одного і того ж блоку. Суміжні блоки зміщені один відносно іншого на півребра перовськітового куба в напрямку діагоналі площини XY і чергуються вздовж осі Z.

Таблиця 1.

Кристалографічні дані  $BaGd_2Sc_{2-x}In_xO_7$  ( $x = 0$  та  $0,5$ )

Позиція	Атом	$BaGd_2Sc_2O_7$ [18]			$BaGd_2Sc_{1,5}In_{0,5}O_7$				
		*	X	Y	Z	*	X	Y	Z
4f	Ba	1	0,2673(4)	0,2673(4)	0	1	0,2564(3)	0,25643(3)	0
8j	Gd	1	0,2713(3)	0,2713(3)	0,1865(2)	1	0,2761(3)	0,2761(3)	0,1856(2)
8j	Sc	1	0,2624(3)	0,2624(3)	0,3917(2)	0,75	0,2625(3)	0,2625(3)	0,3960(3)
8j	In	-	-	-	-	0,25	0,2625(2)	0,2625(2)	0,3960(3)
4g	O1	1	0,780(2)	0,220(2)	0	1	0,780(2)	0,220(2)	0
8j	O2	1	0,198(3)	0,198(3)	0,286(2)	1	0,198(2)	0,198(2)	0,284(3)
8h	O3	1	0	0,5	0,110(2)	1	0	0,5	0,114(2)
4e	O4	1	0	0	0,150(3)	1	0	0	0,146(2)
4e	O5	1	0	0	0,401(3)	1	0	0	0,400(3)
Просторова група		$P4_2/mnm$ (№ 136)			$P4_2/mnm$ (№ 136)				
Параметри кристалічної ґратки, нм		$a = 0,5776(1)$ $c = 1,9941(6)$			$a = 0,57970(5)$ $c = 1,9998(2)$				
Незалежні відбиття		127			85				
Загальний ізотропний $V$ фактор, нм <sup>2</sup>		$0,39(3) \cdot 10^{-2}$			$1,50(4) \cdot 10^{-2}$				
Фактор недостовірності		$R_W = 0,053$			$R_W = 0,052$				

Примітка: \* - заповнення позиції.

Таблиця 2.

Міжатомні відстані (d), ступені деформації ( $\Delta$ ) поліедрів  $GdO_9$ ,  $BaO_{12}$  та  $(Sc,In)O_6$  в кристалічних структурах  $BaGd_2Sc_2O_7$  і  $BaGd_2Sc_{1,5}In_{0,5}O_7$

Атоми	$BaGd_2Sc_2O_7$ [18]	$BaGd_2Sc_{1,5}In_{0,5}O_7$	Атоми	$BaGd_2Sc_2O_7$ [18]	$BaGd_2Sc_{1,5}In_{0,5}O_7$
	d, нм	d, нм		d, нм	d, нм
Ba – 2O1	0,283(1)	0,277(2)	Gd – 1O5	0,256(1)	0,251(2)
Ba – 2O5	0,274(1)	0,283(1)	Gd – 2O2	0,336(2)	0,341(3)
Ba – 2O1	0,297(2)	0,304(2)	Gd – $O_{сеп.}$	0,265	0,265
Ba – 4O3	0,300(2)	0,307(2)	$\Delta GdO_9$	$237 \cdot 10^{-4}$	$259 \cdot 10^{-4}$
Ba – 2O4	0,370(3)	0,360(3)	$B^{III} - 2O3$	0,205(1)	0,206(1)
Ba – $O_{сеп.}$	0,304	0,306	$B^{III} - 1O1$	0,216(2)	0,209(2)
$\Delta BaO_{12}$	$103 \cdot 10^{-4}$	$76 \cdot 10^{-4}$	$B^{III} - 1O4$	0,211(2)	0,212(1)
Gd – 1O2*	0,207(1)	0,207(1)	$B^{III} - 1O5$	0,215(2)	0,215(2)
Gd – 1O4	0,233(2)	0,240(2)	$B^{III} - 1O2$	0,217(3)	0,230(3)
Gd – 2O2	0,253(2)	0,253(1)	$B^{III} - O_{сеп.}$	0,211	0,213
Gd – 2O3	0,256(3)	0,251(2)	$\Delta B^{III}O_6$	$7 \cdot 10^{-4}$	$15 \cdot 10^{-4}$

Примітки: \* - міжблокова відстань; для  $BaGd_2Sc_2O_7$   $B^{III} = Sc$ , для  $BaGd_2Sc_{1,5}In_{0,5}O_7$   $B^{III} = (Sc, In)$ ; розрахунок ступеня деформації поліедрів  $MeO_n$  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) [22]; \* – міжблокова відстань.

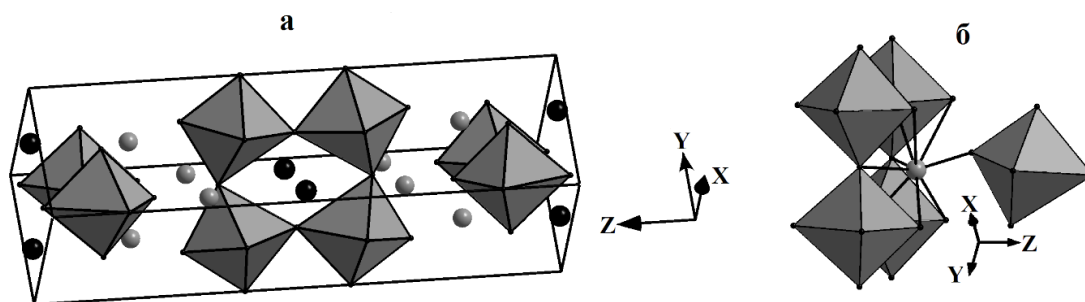


Рис. 2. Кристалічна структура  $BaGd_2Sc_{1,5}In_{0,5}O_7$  у вигляді октаедрів  $(Sc,In)O_6$  та атомів Ba (чорні кружечки) і Gd (сірі кружечки) (а) та будова міжблокової границі в ШПС  $BaGd_2Sc_{1,5}In_{0,5}O_7$  у вигляді октаедрів  $(Sc,In)O_6$  та атомів Gd (сірий кружечок) (б).

Безпосередній зв'язок між октаедрами суміжних блоків відсутній, вони з'єднані за допомогою зв'язків – O – Gd – O –. З дев'яти атомів Оксигену поліедру  $GdO_9$  вісім (4O2, 2O3, 1O4, 1O5) належать до одного

перовськітоподібного блоку, а дев'ятий атом Оксигену (O2) належить до суміжного блоку (рис. 2б). Довжина цього міжблокового зв'язку Gd – O2 (0,207(1) нм) значно менша відомих відстаней Ba – O,

що вказує на впорядковану локалізацію великих атомів Ba лише в позиції 4*f* в кубооктаедричних пустотах всередині перовськітоподібного блоку і корелює з даними роботи [18] про розподіл атомів Ba та Gd в ШПС BaGd<sub>2</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Визначення характеру розподілу атомів Ba та Gd по кристалографічним позиціям 4*f* та 8*j* в ШПС BaGd<sub>2</sub>Sc<sub>1,5</sub>In<sub>0,5</sub>O<sub>7</sub> було здійснено також шляхом розрахунку значень сум валентностей зв'язків (СВЗ) цих атомів у вірогідних поліедрах BaO<sub>12</sub> і BaO<sub>9</sub> та GdO<sub>12</sub> і GdO<sub>9</sub>. Розрахунок валентності зв'язку (*s*) виконаний за формулою  $s = \exp((R_0 - R)/B)$  [23], 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 використане при знаходженні  $R_0$  і становить 0,037 нм. СВЗ розраховували підсумовуючи валентності усіх зв'язків  $Me - O$ : СВЗ =  $\sum s \cdot n$ , де  $n$  – кількість зв'язків цього типу. Аналіз одержаних значень СВЗ для атомів Ba і Gd в поліедрах  $MeO_{12}$  (позиція 4*f*) та  $MeO_9$  (позиція 8*j*) (табл. 3) показав, що на відміну від розташування атомів Ba в позиції 4*f*, а атомів Gd в позиції 8*j*, значення СВЗ атомів Ba і Gd в гіпотетичних поліедрах BaO<sub>9</sub> та GdO<sub>12</sub> значно відрізняються від їх хімічних валентностей.

Таблиця 3.

Розраховані значення СВЗ для атомів барію та Gd в поліедрах  $MeO_n$  ШПС BaGd<sub>2</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> і BaGd<sub>2</sub>Sc<sub>1,5</sub>In<sub>0,5</sub>O<sub>7</sub>.

Склад	СВЗ			
	Позиція 4 <i>f</i>		Позиція 8 <i>j</i>	
	Поліедр		Поліедр	
	BaO <sub>12</sub>	GdO <sub>12</sub>	BaO <sub>9</sub>	GdO <sub>9</sub>
BaGd <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [18]	1,98	1,09	5,24	2,89
BaGd <sub>2</sub> Sc <sub>1,5</sub> In <sub>0,5</sub> O <sub>7</sub>	1,79	0,99	5,28	2,91

Примітка. Величина  $R_0$  для зв'язку Ba – O становить 0,2285 нм, для зв'язку Gd – O  $R_0 = 0,2065$  нм [23].

Результати розрахунків підтверджують зроблений основи аналізу довжин зв'язків  $Me - O$  висновок про повністю упорядковане розміщення атомів Ba та Gd у ШПС BaGd<sub>2</sub>Sc<sub>1,5</sub>In<sub>0,5</sub>O<sub>7</sub> із локалізацією атомів Ba тільки у внутрішньоблокових порожнинах перовськітоподібного блоку, а атомів Gd тільки у поліедрах GdO<sub>9</sub> на межі боків.

Аналіз одержаних в даній роботі даних про структуру BaGd<sub>2</sub>Sc<sub>1,5</sub>In<sub>0,5</sub>O<sub>7</sub> та структуру BaGd<sub>2</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [18] показав, що входження атомів In в ШПС BaGd<sub>2</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> призводить до ряду змін в його будові. Так, в ШПС BaGd<sub>2</sub>Sc<sub>1,5</sub>In<sub>0,5</sub>O<sub>7</sub> має місце збільшення (~ в два рази) ступенів деформації октаедрів (Sc,In)O<sub>6</sub>, міжблокових поліедрів GdO<sub>9</sub>, середньої довжини зв'язку (Sc,In) – O та зменшення ступеня деформації кубооктаедрів BaO<sub>12</sub> (табл. 2). Природа таких змін викликана, очевидно, більшим розміром катіону In<sup>3+</sup> (0,094 нм) порівняно з катіоном Sc<sup>3+</sup> (0,0885 нм) [22].

Збільшення деформації внутрішньоблокових октаедрів (Sc,In)O<sub>6</sub> зумовлює, відповідно, і збільшення деформації зв'язаних з ними міжблокових поліедрів GdO<sub>9</sub> (табл. 2). Слід відзначити, що навіть для незаміщеного BaGd<sub>2</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> значення  $\Delta GdO_9$

максимальне серед скандатів BaLn<sub>2</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> і є одним із найбільших серед сполук сімейства  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ . Збільшення ступеня деформації міжблокових поліедрів GdO<sub>9</sub> при входженні атомів In в ШПС BaGd<sub>2</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> призводить до зростання напруженості в міжблоковому просторі ШПС, дестабілізує її і дає підстави для висновку, що саме цей фактор обумовлює обмеженість області твердих розчинів BaGd<sub>2</sub>Sc<sub>2-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>7</sub> з ШПС та відсутність сполуки BaGd<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub> з ШПС.

Досить суттєве зменшення ступеня деформації поліедрів BaO<sub>12</sub> (табл. 2) викликано, очевидно, збільшенням розміру внутрішньоблокових кубооктаедричних пустот в двошаровому перовськітоподібному блоці при збільшенні розміру зв'язаних вершинами октаедрів (Sc,In)O<sub>6</sub>.

Входження великих атомів In в ШПС BaGd<sub>2</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> не призвело до зміни довжини міжблокової відстані Gd – O (табл. 2), хоча в ШПС SrLa<sub>2</sub>Sc<sub>2-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>7</sub> відбувається її зменшення при збільшенні ступеня заміщення атомів Sc [16]. Вірогідною причиною цього є той факт, що довжина міжблокової відстані Gd – O для BaGd<sub>2</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> вже є найменшою серед усіх відомих скандатів BaLn<sub>2</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = La – Gd) з ШПС [18]. Подальше зменшення довжини міжблокової відстані неможливо, оскільки призводить до руйнації ШПС BaLn<sub>2</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = Tb, Dy) шляхом з'єднання суміжних двошарових перовськітоподібних блоків з утворенням тривимірної структури перовськіту [18].

## Висновки

Таким чином, в даній роботі визначена будова ШПС ізовалентнозаміщеного скандатоіндату барію-гадолінію BaGd<sub>2</sub>Sc<sub>2-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>7</sub> з  $x = 0,5$ . Аналіз одержаних структурних даних показав, що такий тип заміщення призводить до збільшення деформованості основних елементів ШПС, що може бути використано для подальшого контрольованого регулювання функціональних (електрофізичних, оптичних та інших) структурно залежних властивостей фаз типу BaGd<sub>2</sub>Sc<sub>2-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>7</sub>.

## Подяки

Автори вдячні Міністерству освіти і науки України за фінансову підтримку (проект 0122U001959). Д-р О. Наконечна вдячна Швейцарському національному науковому фонду (SNSF) за фінансову підтримку.

**Тітов Ю.О.** – д.х.н., с.н.с., провідний науковий співробітник хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка;  
**Білявина Н.М.** – к.ф.-м.н., с.н.с., старший науковий співробітник фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка;  
**Слободяник М.С.** – Член-кореспондент НАН України, д.х.н., професор кафедри неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка;  
**Наконечна О.І.** – д.ф.-м.н., с.н.с., науковий співробітник Лабораторії досліджень поверхні та

технологій покриттів, ЕМПА – Швейцарська федеральна лабораторія матеріалознавства і технологій;  
**Струтинська Н.Ю.** – д.х.н., асистент хімічного факультету Київського національного університету

імені Тараса Шевченка;  
**Чумак В.В.** – к.х.н., доцент, проректор Житомирського державного університету імені Івана Франка.

- [1] P. Ding, W. Li, H. Zhao, C. Wu, L. Zhao, B. Dong, S. Wang, *Review on Ruddlesden–Popper Perovskites as Cathode for Solid Oxide Fuel Cells*, J. Phys.: Mater., 4(2), 022002 (2021); <https://doi.org/10.1088/2515-7639/abe392>.
- [2] H. Xiao, P. Liu, W. Wang, R. Ran, W. Zhou, Z. Shao, *Ruddlesden–Popper Perovskite Oxides for Photocatalysis-Based Water Splitting and Wastewater Treatment*, Energy & Fuels, 34(8), 9208 (2020); <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02301>.
- [3] R.E. Schaak, T.E. Mallouk, *Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions*, Chem. Mater., 14(4), 1455 (2002); <https://doi.org/10.1021/cm010689m>.
- [4] S. Kamimura, *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., 101(9), 91 (2012); <https://doi.org/10.1063/1.4749807>.
- [5] G.Nirala, D. Iadav, S. Upadhyay, *Ruddlesden–Popper Phase  $A_2BO_4$  Oxides: Recent Studies on Structure, Electrical, Dielectric, and Optical Properties*, J. Advanced Ceramics, 9(2), 129 (2020); <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0365-x>.
- [6] P.D. Battle, J.C. Burley, D.J. Gallon, C.P. Grey, J. Sloan, *Magnetism and Structural Chemistry of the  $n=2$  Ruddlesden–Popper Phase  $La_3LiMnO_7$* , J. Sol. St. Chem., 177(1), 119 (2004); [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00333-5](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00333-5).
- [7] K. Fujii; Y. Esaki, K. Omoto, M. Yashima, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, J.R. Hester, *New Perovskite-Related Structure Family of Oxide-Ion Conducting Materials  $NdBaInO_4$* , Chem. Mater., 26(8), 2488 (2014); <https://doi.org/10.1021/cm500776x>.
- [8] S. Kato, M. Ogasawara, M. Sugai, S. Nakata, *Synthesis and Oxide Ion Conductivity of New Layered Perovskite  $La_{1-x}Sr_{1+x}InO_{4-d}$* , Solid State Ionics, 149(1–2), 53 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00138-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00138-8).
- [9] Y.S. Zhen, J.B. Goodenough, *Oxygen – Ion conductivity in  $Ba_3In_6O_{17}$* , Mat. Res. Bull., 25(6), 785 (1990).
- [10] I. S. Kim, T. Nakamura, M. Itoh, *Humidity Sensing Effects of the Layered Oxides  $SrO-(LaScO_3)_n$  ( $n = 1, 2, \infty$ )*, J. Ceram. Soc. Jap., 101(7), 779 (1993).
- [11] X. Yang, S. Liu, F. Lu, J. Xu, X. Kuang, *Acceptor Doping and Oxygen Vacancy Migration in Layered Perovskite  $NdBaInO_4$ -Based Mixed Conductors*, J. Phys. Chem., 120(12), 6416 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00700>.
- [12] Y.O. Titov, N.N. Belyavina, M.S. Slobodyanik, V.V. Chumak, *Changes of the Slab Structure Constitution of Scandate  $SrLaScO_4$  at the Isovalent Substitution of Strontium Atoms*, Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, (7), 59 (2019); <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.07.059>.
- [13] Y.O. Titov, M.S. Slobodyanik, N.Y. Strutynska, V.V. Chumak, *Synthesis and Crystal Structure of Slab Perovskites  $SrLa_{1-x}Gd_xScO_4$* , Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, (2), 75 (2022); <https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.02.075>.
- [14] Y. Titov, N. Belyavina, M. Slobodyanik, O. Nakonechna, N. Strutynska, *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(1), 44 (2021); <https://doi.org/10.17721/fujc.V9I1P44-50>.
- [15] Y.O. Titov, N.M. Belyavina, M.S. Slobodyanik, V.V. Chumak, O.I. Nakonechna, *Synthesis and Crystal Structure of Isovalently Substituted Slab  $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$  Scandates*, Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, (6), 228 (2019); <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-228-235>.
- [16] Y.O. Titov, N.N. Belyavina, M.S. Slobodyanik, V.V. Chumak, O.I. Nakonechna, *Features of the  $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$  Two-Slab Structure*, Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, (2), 118 (2020); <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2020-129-2-118-124>.
- [17] Y.O. Titov, V.V. Chumak, M.V. Tymoshenko, *Synthesis and Crystal Structure of Two-Slab Scandates  $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$* , Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, (3), 68 (2022); <https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.03.068>.
- [18] Y.O. Titov, N.N. Belyavina, V.Ya.Markiv, M.S. Slobodyanik, Ya.A.Krayevska, V.P.Yaschuk, V.V. Chumak, *Synthesis and Crystal Structure of  $BaLn_2Sc_2O_7$* , Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, (5), 172 (2009);
- [19] Y.O. Titov, M.S. Slobodyanik, V.V.Polybinskii, *Isovalent Substitution of Scandium Atoms in Two-Layer Scandates of Ruddlesden - Popper  $A^II Ln_2Sc_2O_7$  ( $A^{II} = Ba, Sr$ )*, Ukrainian Chemistry Journal, 80(2), 75 (2014);
- [20] M. Dashevskiy, O. Boshko, O. Nakonechna, N. Belyavina, *Phase Transformations in Equiatomic  $Y-Cu$  Powder Mixture at Mechanical Milling*, Metallfiz. Noveishie Tekhnol., 39(4), 541 (2017); <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>.
- [21] S.K. Kurtz, T.T. Perry, *A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials*, J. Appl. Phys., 39(8), 3798 (1968); <https://doi.org/10.1063/1.1656857>.

- [22] R.D. Shannon, *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*, Acta Crystallographica, A32, 751 (1976); <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.  
[23] Brown, D. Altermatt, *Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database*, Acta Crystallographica, B41(4), 244 (1985); <https://doi.org/10.1107/S0108768185002063>.

Y.A Titov<sup>1</sup>, N.M. Belyavina<sup>1</sup>, M.S. Slobodyanik<sup>1</sup>, O.I. Nakonechna<sup>2</sup>, N.Yu. Strutynska<sup>1</sup>,  
V.V. Chumak<sup>3</sup>

## Effect of scandium atoms substitution on the two-slab structure of scandate $\text{BaGd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$

<sup>1</sup>Taras Shevchenko national university of Kyiv, Kyiv, Ukraine, [titov1952@ukr.net](mailto:titov1952@ukr.net)

<sup>2</sup>Laboratory for Surface Science and Coating Technologies, EMPA – Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, Duebendorf, Switzerland [lesnak4@gmail.com](mailto:lesnak4@gmail.com)

<sup>3</sup>Zhytomyr Ivan Franko state university, Zhytomyr, Ukraine, [chumak@ua.fm](mailto:chumak@ua.fm)

Tetragonal crystal structure (space group  $P4_2/mnm$  (No 136)) of the isovalently substituted  $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$  phase with  $x = 0.5$  was determined by X-ray powder diffraction methods. The crystal structure of  $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_7$  consists of two-dimensional perovskite-like blocks with a thickness of two slabs of  $(\text{Sc,In})\text{O}_6$  octahedra connected by vertices. A slab of  $\text{GdO}_9$  polyhedra is located between the blocks. There are no direct  $(\text{Sc,In}) - \text{O} - (\text{Sc,In})$  connections between the octahedra of adjacent blocks. They are "stitched" to each other with the help of  $-\text{O} - \text{Gd} - \text{O} -$  bonds. Ba atoms are arranged only in the cubooctahedral voids of the perovskite-like block and their coordination number is 12. Analysis of the crystal chemical characteristics of  $\text{BaGd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  and  $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_7$  showed that upon the isovalent substitution of Sc atoms by large In atoms in slab perovskite-like structure leads to increase of the deformation degree of  $(\text{Sc,In})\text{O}_6$  octahedra,  $\text{GdO}_9$  interblock polyhedra, increase in average  $(\text{Sc,In}) - \text{O}$  bond length and a decrease the degree deformation of  $\text{BaO}_{12}$  cubooctahedrons. Such changes lead to the destabilization of the slab perovskite-like structure and determine the limitation of the area of  $\text{BaGd}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$  solid solutions and the absence of  $\text{BaGd}_2\text{In}_2\text{O}_7$  compound.

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