

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.01.077>

УДК 546.42`65`824`814`631`682

Ю.О. Тітов¹, М.С. Слободяник¹, В.В. Чумак², М.В. Тимошенко¹

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

² Житомирський державний університет ім. Івана Франка

E-mail: tit@univ.kiev.ua

Синтез гетеровалентно заміщених шаруватих перовськітів $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{B}^{\text{IV}}_{1-x}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_4$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Sn}, \text{Ti}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$)

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником

Методами порошкової рентгенівської дифрактометрії встановлено можливість гетеровалентного заміщення атомів А- і В-позицій в одношаровій шаруватій перовскітоподібній структурі титанату та станату стронцію $\text{Sr}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_4$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Sn}$) за типом $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_xB^{\text{IV}}_{1-x}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$, $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Sn}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$). Визначено межі гетеровалентного заміщення атомів А- і В-позицій та кристалографічні параметри синтезованих фаз $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_xB^{\text{IV}}_{1-x}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_4$ з одношаровою структурою. Встановлено утворення неперервної області фаз з одношаровою структурою в 10 системах: $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$), $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$), $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$, $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$). Збільшення ступеня гетеровалентного заміщення атомів у цих системах спричиняє пониження симетрії кристалічної ґратки фаз з тетрагональною (просторова група $I4/mmm$) до взаємозв'язаної з нею ромбічної. У решти досліджених систем $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_xB^{\text{IV}}_{1-x}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_4$ зафіксовано існування неширокої (величина x значно менше 1) області фаз з одношаровою структурою на основі $\text{Sr}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_4$. Характер фазових співвідношень у системах $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_xB^{\text{IV}}_{1-x}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$) ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Sn}, \text{Ti}$) та лінійний тип концентраційних залежностей параметрів приведених тетрагональних елементарних комірок фаз $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_xB^{\text{IV}}_{1-x}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_4$ з одношаровою структурою свідчать про те, що за своєю природою зазначені фази являють собою ряди твердих розчинів у псевдобінарних системах $\text{Sr}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_4 - \text{SrLnB}^{\text{III}}\text{O}_4$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Sn}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$). Одержані дані можуть бути використані для регулювання функціональних властивостей титанатів і станатів $\text{Sr}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_4$ та матеріалів на їх основі, а також для вирішення задачі цілеспрямованого пошуку нових сполук типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ з шаруватою перовскітоподібною структурою.

Ключові слова: шарувата перовскітоподібна структура, ізоморфізм, тверді розчини, рентгенівська порошкова дифрактометрія.

Особливості будови шаруватої перовскітоподібної структури (ШПС) сімейства оксидних сполук загального складу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ (присутність двовимірних блоків структури типу перовскіту завтовшки в n шарів октаєдрів BO_6 , які розділені шаром полієдрів AO_9)

Цитування: Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Чумак В.В., Тимошенко М.В. Синтез гетеровалентно заміщених шаруватих перовськітів $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_xB^{\text{IV}}_{1-x}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_4$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Sn}, \text{Ti}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$). *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2021. № 1. С. 77–83. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.01.077>

зумовлюють наявність у них ряду практично важливих властивостей. Зокрема, вони є перспективними високочутливими і швидкодійними сенсорами вологості та кисню і твердими електролітами у твердотільних паливних комірках, виявляючи високий ступінь гнучкості в управлінні електричними і транспортними властивостями [1–3]. Сполуки типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ є фотокаталізаторами розкладу води на H_2 і O_2 , а оптичні параметри допованих сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ свідчать про перспективу їх використання як матриць для люмінофорних і лазерних матеріалів [4–6].

Одним із шляхів впливу на будову та властивості оксидних сполук є ізоморфні заміщення атомів у їх структурі. На відміну від ізовалентнозаміщених фаз загального складу A_2BO_4 з одношаровою ШПС ($Sr_{0.7}Ca_{0.3}LaScO_4$ [7], $Sr_{1-x}Ca_xLaInO_4$ [8], $SrLa_{1-x}Ln^I_xInO_4$ ($Ln^I = Nd, Sm$) [9, 10], $SrNdSc_{1-x}In_xO_4$ [11], $Sr_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ [12]), можливість та умови гетеровалентного заміщення атомів А- і В-типу в одношаровій ШПС сполук типу A_2BO_4 досі не досліджені.

Мета даної роботи — встановлення можливості і меж гетеровалентного заміщення атомів А- і В-позицій в одношаровій ШПС титанату та станату стронцію $Sr_2B^{IV}O_4$ ($B = Ti, Sn$) за типом $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}B^{III}_xO_4$ ($B^{IV} = Ti, Sn, B^{III} = Sc, In$).

Полікристалічні зразки загального складу $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}B^{III}_xO_4$ ($Ln = La - Tb, B^{IV} = Ti, Sn, B^{III} = Sc, In$) синтезували за керамічною технологією (двостадійна термообробка при 1570 К ($\tau = 3 + 3$ год) з проміжною перешихтовкою) з попередньо одержаних прекурсорів $Sr_2B^{IV}O_4$ та $SrLnB^{III}O_4$ ($B^{IV} = Ti, Sn, B^{III} = Sc, In$). Згідно з [7–11], застосування такого режиму забезпечує повноту взаємодії компонентів під час синтезу сполук типу $SrLn_nB_n^{III}O_{3n+1}$ ($B^{III} = Sc, In, n = 1$ і 2). $Sr_2B^{IV}O_4$ ($B^{IV} = Ti, Sn$) синтезовано термообробкою спільно-осаджених гідроксикарбонатів [12], $SrLnB^{III}O_4$ ($B^{III} = Sc, In$) — термообробкою спільно-закристалізованих нітратів [13, 14]. У випадку відсутності відповідної сполуки використовувався багатофазний зразок валового складу $SrLnB^{III}O_4$ ($B^{III} = Sc, In$). Як вихідні використані водні розчини нітратів Sr, Pr, Sc, In і тетрахлоридів титану та олова марок “хч” і “чда”. Дифрактограми полікристалічних зразків записані на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 у дискретному режимі (крок сканування $0,02^\circ$, експозиція в точці 2 с, інтервал кутів $2\theta = 20 \div 75^\circ$) на мідному фільтрованому (дуговий графітовий монохроматор перед лічильником) CuK_α випромінюванні.

Результати рентгенофазового аналізу Ti -вмісних зразків показали, що в частині систем існує необмежена область фаз $Sr_{2-x}Ln_xTi_{1-x}B^{III}_xO_4$ із одношаровою ШПС, яка для титанатоскандатів $Sr_{2-x}Ln_xTi_{1-x}Sc_xO_4$ реалізується при $Ln = La - Eu$, а для титанатоіндатів $Sr_{2-x}Ln_xTi_{1-x}In_xO_4$ — при $Ln = La - Pr$. Слід відзначити, що термооброблені при 1570 К зразки зазначених титанатоскандатів містили незначну (до 5 %) домішку неідентифікованих фаз(и). З підвищенням температури термообробки до 1670 К вміст домішок дещо зменшувався, проте для повного їх видалення, очевидно, потрібні температури значно вищі за 1670 К.

У системах $Sr_{2-x}Ln_xTi_{1-x}Sc_xO_4$ ($Ln = Gd, Tb$) зафіксовано утворення області фаз з одношаровою ШПС ($x = 0,2$ та $0,4$) і неодноразової області ($x \geq 0,5$), яка складалася із фази на основі $SrLn_2Sc_2O_7$ з двошаровою ШПС та фази зі структурою типу перовськіту. В індіевмісних системах $Sr_{2-x}Ln_xTi_{1-x}In_xO_4$ ($Ln = Nd, Sm, Eu$) фази з одношаровою ШПС утворюються при $x \leq 0,6$ ($Ln = Nd$), $x = 0,2$ і $0,4$ ($Ln = Sm$), а також при $x = 0,2$ ($Ln = Eu$). При більших ступенях гетеровалентного заміщення в системах $Sr_{2-x}Ln_xTi_{1-x}In_xO_4$ ($Ln = Nd$,

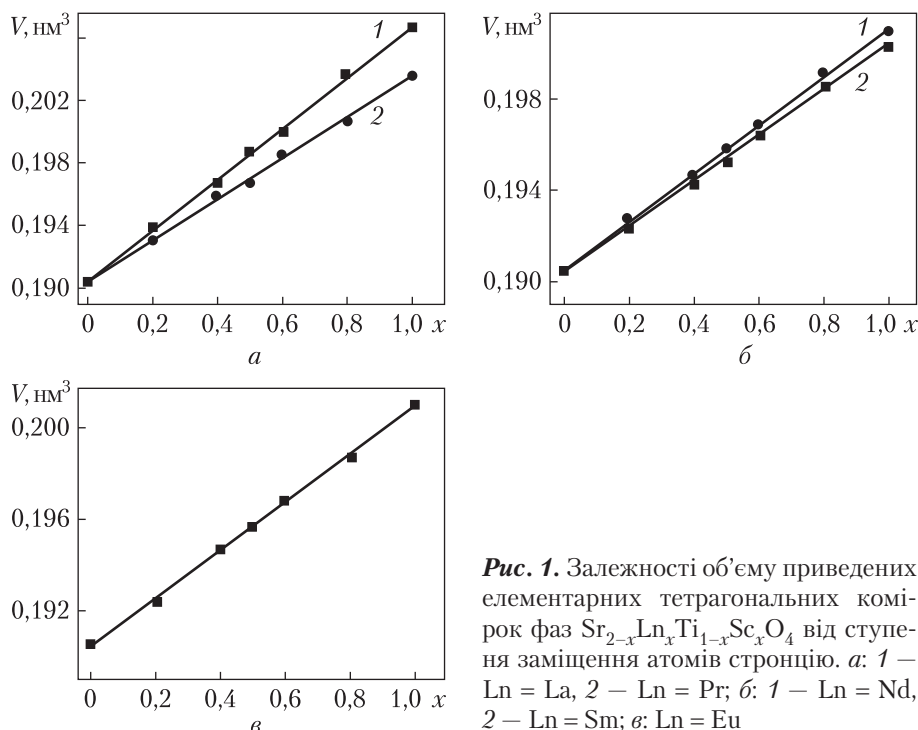


Рис. 1. Залежності об'єму приведених елементарних тетрагональних комірок фаз $Sr_{2-x}Ln_xTi_{1-x}Sc_xO_4$ від ступеня заміщення атомів стронцію. *a:* 1 – $Ln = La$, 2 – $Ln = Pr$; *б:* 1 – $Ln = Nd$, 2 – $Ln = Sm$; *в:* $Ln = Eu$

Sm, Eu) утворюється неодноразна область, яка містить фазу на основі одношарового Sr_2TiO_4 та фазу на основі $SrLnInO_4$ зі структурою типу $CaFe_2O_4$.

Відбиття одношарових титанатоскандатів $Sr_{2-x}Ln_xTi_{1-x}Sc_xO_4$ ($Ln = La - Eu$) з $x = 0, 0,2, 0,4$ та $0,6$ задовільно індексуються в тетрагональній (пр. гр. $I4/mmm$) сингонії. На дифрактограмах зразків $Sr_{2-x}Ln_xTi_{1-x}Sc_xO_4$ ($Ln = La - Eu$) з $x = 0,8$ та $1,0$ зафіксовано розщеплення відбиттів, яке вказує на пониження симетрії до ромбічної. Систематика погасань відбиттів (присутні відбиття: hkl з $h + k = 2n, k + l = 2n, h + l = 2n, 0kl$ з $k + l = 2n, h0l$ з $h + l = 2n, hk0$ з $h + k = 2n, h00, 0k0, 00l$ з $h, k, l = 2n$) на цих дифрактограмах відповідає центросиметричній просторовій групі $Fmmm$ та нецентросиметричним $Fmm2$ і $F222$.

Дифрактограми титанатоіндатів $Sr_{2-x}Ln_xTi_{1-x}In_xO_4$ з одношаровою ШПС з $x = 0,2$ та $0,4$ аналогічні таким для Sr_2TiO_4 і задовільно індексуються в тетрагональній (пр. гр. $I4/mmm$) сингонії. На дифрактограмах зразків $Sr_{2-x}Ln_xTi_{1-x}In_xO_4$ з ШПС та $x = 0,5 - 1,0$ ($Ln = La - Pr$) та $x = 0,5$ і $0,6$ ($Ln = Nd$) зафіксовано розщеплення відбиттів, яке вказує на пониження симетрії до ромбічної. Систематика погасань відбиттів (присутні відбиття з hkl – будь якими, $0kl$ з $k = 2n, h0l$ з $l = 2n, hk0$ з $h = 2n, h00, 0k0, 00l$ з $h, k, l = 2n$) на них відповідає просторовій групі $Pbca$.

Враховуючи пониження симетрії (тетрагональна $\rightarrow$ ромбічна) кристалічної ґратки ізоморфно заміщених фаз $Sr_{2-x}Ln_xTi_{1-x}B_x^{III}O_4$ при великих ступенях заміщення атомів титану, для побудови залежностей $V_{\text{ел. ком.}} = f(x)$ була використана приведена тетрагональна комірка, яка зв'язана із ромбічною коміркою такими співвідношеннями: $a_T = (a_p + b_p)/2\sqrt{2}$, $c_T = c_p$. Як видно з рис. 1, 2, залежності об'ємів приведених тетрагональних комірок фаз $Sr_{2-x}Ln_xB_{1-x}^{IV}B_x^{III}O_4$ з одношаровою ШПС від ступеня заміщення атомів стронцію та титану

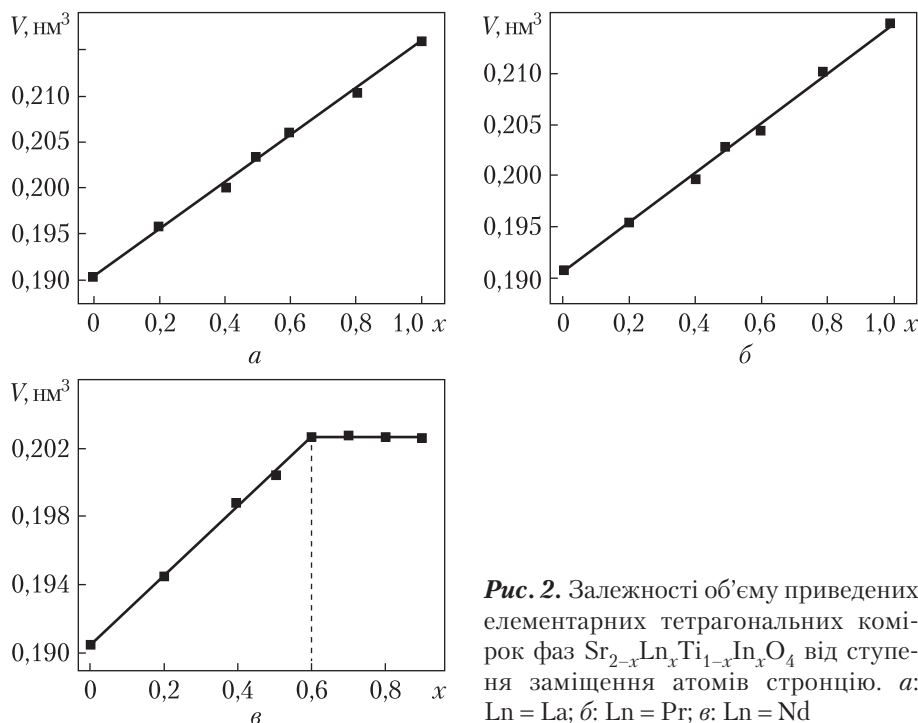


Рис. 2. Залежності об'єму приведених елементарних тетрагональних комірок фаз $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ від ступеня заміщення атомів стронцію. *a:* $\text{Ln} = \text{La}$; *б:* $\text{Ln} = \text{Pr}$; *в:* $\text{Ln} = \text{Nd}$

(значення x) мають лінійний, прямо пропорційний характер, на підставі чого можна зробити висновок, що за своєю природою вони належать до твердих розчинів з гетеровалентним заміщенням атомів в А- і В-позиціях їх шаруватої перовськітоподібної структури.

Результати рентгенофазового аналізу продуктів термообробки Sn-вмісних зразків $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{1-x}\text{B}_x^{\text{III}}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$) показали існування необмеженої області фаз з одношаровою ШПС у трьох системах: $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ та $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$).

У решті досліджених систем $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Gd}$) зафіксовано утворення обмеженої області фаз з одношаровою ШПС (найбільша — $x \leq 0,4$ при $\text{Ln} = \text{Pr}$) та не-однофазної області, яка складалася із фази типу A_2BO_4 ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ln}$, $\text{B} = \text{Sn}, \text{In}(\text{Sc})$) з одношаровою ШПС на основі Sr_2SnO_4 та фази типу AB_2O_4 ($\text{A} = \text{Sr}$, $\text{B} = \text{In}(\text{Sc})$, Ln) зі структурою CaFe_2O_4 . В індієвмісних системах $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Gd}$) також існує область фаз із одношаровою ШПС (найбільша — $x \leq 0,6$ при $\text{Ln} = \text{Nd}$) і неодноразна область, яка містить фазу на основі Sr_2SnO_4 та фазу зі структурою CaFe_2O_4 .

Дифрактограми фаз з одношаровою ШПС систем $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Sn}_{1-x}\text{B}_x^{\text{III}}\text{O}_4$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$) з $x = 0,2$ та $0,4$ подібні таким для Sr_2SnO_4 [12] і задовільно індексуються в тетрагональній сингонії (пр. гр. $I4/mmm$).

На дифрактограмах зразків $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ та $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) з одношаровою ШПС з $x = 0,5, 0,6, 0,8$ та $1,0$ зафіксовано розщеплення відбиттів, яке вказує на пониження симетрії до ромбічної. Систематика погасань відбиттів на цих дифрактограмах (наявність відбиттів з такими типами індексів: hkl — будь які, $0kl$ з $k = 2n$, $h0l$ з $l = 2n$, $hk0$ з $h = 2n$, $h00$, $0k0$, $00l$ з $h, k, l = 2n$) відповідає центросиметричній просторовій групі $Pbca$.

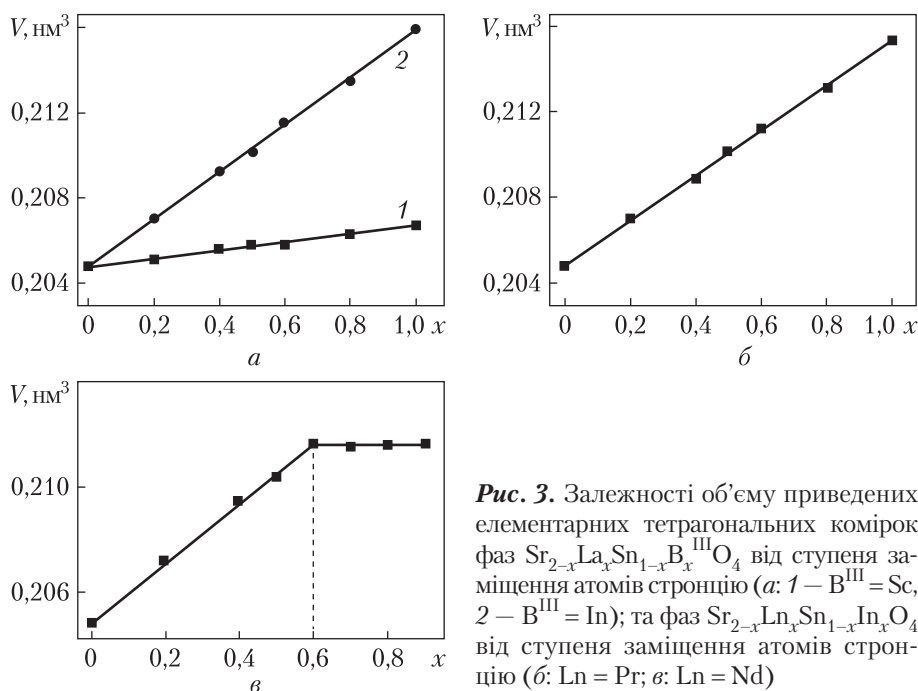


Рис. 3. Залежності об'єму приведених елементарних тетрагональних комірок фаз $Sr_{2-x}La_xSn_{1-x}B_x^{III}O_4$ від ступеня заміщення атомів стронцію (a : 1 – $B^{III} = Sc$, 2 – $B^{III} = In$); та фаз $Sr_{2-x}Ln_xSn_{1-x}In_xO_4$ від ступеня заміщення атомів стронцію (b : $Ln = Pr$; c : $Ln = Nd$)

Залежності об'ємів приведених тетрагональних комірок фаз $Sr_{2-x}Ln_xSn_{1-x}B_x^{III}O_4$ з одношаровою ШПС від ступеня заміщення атомів стронцію та олова (значення x) мають лінійний характер (рис. 3), що свідчить про їх належність до твердих розчинів з гетеровалентним заміщенням атомів А- і В-позицій ШПС.

Таким чином, у результаті дослідження можливості та умов гетеровалентного заміщення атомів А- і В-позицій в одношаровій ШПС сполук типу $Sr_2B^{IV}O_4$ ($B^{IV} = Ti, Sn$) визначені області існування та синтезовані фази з ШПС у системах типу $Sr_{2-x}Ln_xB_{1-x}^{IV}B_x^{III}O_4$ ($Ln = La - Tb$, $B^{III} = Sc, In$, $B^{IV} = Sn, Ti$). Встановлено існування неперервного ($0 \leq x \leq 1$) ряду фаз з одношаровою ШПС у 10 системах $Sr_{2-x}Ln_xTi_{1-x}Sc_xO_4$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$), $Sr_{2-x}Ln_xTi_{1-x}In_xO_4$ ($Ln = La, Pr$), $Sr_{2-x}La_xSn_{1-x}Sc_xO_4$, $Sr_{2-x}Ln_xSn_{1-x}In_xO_4$ ($Ln = La, Pr$) та обмежених областей твердих розчинів з ШПС у решті досліджених систем. Одержані дані можуть бути використані для регулювання властивостей титанатів і станатів $Sr_2B^{IV}O_4$ та матеріалів на їх основі, а також для вирішення задачі цілеспрямованого пошуку нових сполук типу $A_{n+1}B_n^{III}O_{3n+1}$ з ШПС.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. 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**, Iss. 1175. P. 800–803. <https://doi.org/10.2109/jcersj.101.800>
2. Kato S., Ogasawara M., Sugai M., Nakata S. Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite $La_{1-x}Sr_{1+x}InO_{4-d}$. *Solid State Ionics*. 2002. **149**, № 1–2. P. 53–57. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00138-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00138-8)
3. Zhen Y.S., Goodenough J.B. Oxygen-ion conductivity in $Ba_8In_6O_{17}$. *Mater. Res. Bull.* 1990. **25**, № 6. P. 785–790. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(90\)90207-I](https://doi.org/10.1016/0025-5408(90)90207-I)

4. Shimizu K., Itoh S., Hatamachi T., Kodama T., Sato M., Toda K. Photocatalytic water splitting on Ni-intercalated Ruddlesden-Popper tantalate $\text{H}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$. *Chem. Mater.* 2005. **17**, № 20. P. 5161–5166. <https://doi.org/10.1021/cm050982c>
5. Kim H.G., Becker O.S., Jang J.S., Ji S.M., Borse P.H., Lee J.S. A generic method of visible light sensitization for perovskite-related layered oxides: Substitution effect of lead. *J. Solid State Chem.* 2006. **179**, № 4. P. 1214–1218. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.01.024>
6. Kamimura S., Yamada H., Xu C.-N. 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.* 2012. **101**, № 9. P. 91–113. <https://doi.org/10.1063/1.4749807>
7. Titov Y.A., Belyavina N.N., Slobodyanik M.S., Nakonechna O.I., Strutynska N.Y. Effect of size factor on the Ruddlesden-Popper single-slab compounds structure features. *Fr.-Ukr. J. Chem.* 2019. **7**, № 1. P. 10–15. <https://doi.org/10.17721/fujcV7I1P10-15>
8. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Бабарик А.А., Тимошенко М.В. Вплив складу на будову шаруватої перовскітоподібної структури індатів $\text{A}^{\text{II}}\text{LaInO}_4$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2017. № 4. С. 70–75. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.04.070>
9. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В., Наконечна О.І. Вплив заміщення атомів лантану на будову шаруватої структури індатів $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$. *Питання хімії та хімічної технології*. 2019. № 1. С. 67–72. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-122-1-67-72>
10. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В., Тимошенко М.В., Томазенко Л.В. Синтез та особливості будови шаруватої структури $\text{SrLa}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_4$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2019. № 1. С. 72–78. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.01.072>
11. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В., Наконечна О.І. Вплив складу на будову шаруватої структури $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$. *Питання хімії та хімічної технології*. 2019. № 3. С. 53–58. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-53-58>
12. Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Краєвська Я.А. Особливості утворення і ізоморфізм сполук Рудлессдена – Попера типу $\text{Sr}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{B} = \text{Sn}, \text{Ti}, n = 1, 2$). *Укр. хім. журн.* 2008. **74**, № 7. С. 17–22.
13. Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Краєвська Я.А., Чумак В.В. Особливості утворення шаруватих скандатів $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$ із систем сумісноосаджених гідроксиоксалатів та закристалізованих нітратів. *Укр. хім. журн.* 2008. **74**, № 9. С. 34–39.
14. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Краєвська Я.А. Синтез і кристалічна структура BaLaInO_4 та SrLnInO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$). *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2009. № 10. С. 160–166.

Надійшло до редакції 24.11.2020

REFERENCES

1. 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, Iss. 1775, pp. 800-803. <https://doi.org/10.2109/jcersj.101.800>
2. Kato, S., Ogasawara, M., Sugai, M. & Nakata, S. (2002). Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{InO}_{4-d}$. *Solid State Ionics*, 149, No. 1-2, pp. 53-57. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00138-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00138-8)
3. Zhen, Y.S. & Goodenough, J.B. (1990). Oxygen-ion conductivity in $\text{Ba}_8\text{In}_6\text{O}_{17}$. *Mater. Res. Bull.*, 25, No. 6, pp. 785-790. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(90\)90207-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(90)90207-1)
4. Shimizu, K., Itoh, S., Hatamachi, T., Kodama, T., Sato, M. & Toda, K. (2005). Photocatalytic water splitting on Ni-intercalated Ruddlesden-Popper tantalate $\text{H}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$. *Chem. Mater.*, 17, No. 20, pp. 5161-5166. <https://doi.org/10.1021/cm050982c>
5. Kim, H.G., Becker, O.S., Jang, J.S., Ji, S.M., Borse, P.H. & Lee, J.S. (2006). A generic method of visible light sensitization for perovskite-related layered oxides: Substitution effect of lead. *J. Solid State Chem.*, 179, No. 4, pp. 1214-1218. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.01.024>
6. 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, pp. 91-113. <https://doi.org/10.1063/1.4749807>

7. Titov, Y.A., Belyavina, N.N., Slobodyanik, M.S., Nakonechna, O.I. & Strutynska, N.Y. (2019). Effect of size factor on the Ruddlesden-Popper single-slab compounds structure features. *Fr.-Ukr. J. Chem.*, 7, No. 1, pp. 10-15. <https://doi.org/10.17721/fujcV7I1P10-15>
8. Titov, Y.A., Belyavina, N.M., Slobodyanik, M.S., Babaryk, A.A. & Timoschenko, M.V. (2017). Influence of composition on organization of layered perovskite-like structure of indates $A^{II}LaInO_4$. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 4, pp. 70-75 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.04.070>
9. Titov, Y.A., Belyavina, N.M., Slobodyanik, M.S., Chumak, V.V. & Nakonechna, O.I. (2019). Effect of iso-valent substitution of lanthanum atoms on the slab structure of indates $SrLa_{1-x}Nd_xInO_4$. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, No. 1, pp. 67-72 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-122-1-67-72>
10. Titov, Y.A., Belyavina, N.M., Slobodyanik, M.S., Chumak, V.V., Timoschenko, M.V. & Tomazenko, L.V. (2019). Synthesis and structural features of slab structure $SrLa_{1-x}Sm_xInO_4$. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 1, pp. 72-78 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.01.072>
11. Titov, Y.A., Belyavina, N.M., Slobodyanik, M.S., Chumak, V.V. & Nakonechna, O.I. (2019). Effect of composition on the $SrNdSc_{1-x}In_xO_4$ slab structure. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, No. 3, pp. 53-58 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-53-58>
12. Titov, Y.A., Slobodyanik, M.S. & Krayevska, Ya.A. (2008). Peculiarities of formation and isomorphism of Ruddlesden – Popper compounds $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$ -type ($B = Sn, Ti, n = 1, 2$). *Ukr. Khim. Zhurn.*, 74, No. 7, pp. 17-22 (in Ukrainian).
13. Titov, Y.A., Slobodyanik, M.S., Krayevska, Ya.A. & Chumak, V.V. (2008). Peculiarities of formation of slab scandates $(SrO)(LaScO_3)_n$ from the systems of co-precipitated hydroxy-oxalates and crystallized nitrates. *Ukr. Khim. Zhurn.*, 74, No. 9, pp. 34-39 (in Ukrainian).
14. Titov, Y.A., Belyavina, N.M., Markiv, V.Ya., Slobodyanik, M.S. & Krayevska, Ya.A. (2009). Synthesis and crystal structure of $BaLaInO_4$ and $SrLnInO_4$ ($Ln = La, Pr$). *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 10, pp. 160-166 (in Ukrainian).

Received 24.11.2020

Y.A.Titov¹, M.S.Slobodyanik¹, V.V.Chumak², M.V.Tymoshenko¹

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv

² Zhytomyr Ivan Franko State University

E-mail: tit@univ.kiev.ua

SYNTHESIS OF HETEROVALENTLY SUBSTITUTED SLAB PEROVSKITES $Sr_{2-x}Ln_xB_{1-x}^{IV}B_x^{III}O_4$ ($B^{IV} = Sn, Ti, B^{III} = Sc, In$)

The possibility of the heterovalent substitution of A- and B-positions atoms in a single-layer slab perovskite-like structure of strontium titanate and stannate $Sr_2B^{IV}O_4$ ($B^{IV} = Ti, Sn$) by type $Sr_{2-x}Ln_xB_{1-x}^{IV}B_x^{III}O_4$ ($Ln = La - Tb, B^{IV} = Ti, Sn, B^{III} = Sc, In$) has been established by X-ray powder diffraction methods. The boundaries of the heterovalent substitution of A- and B-positions atoms and the crystallographic parameters of the synthesized $Sr_{2-x}Ln_xB_{1-x}^{IV}B_x^{III}O_4$ phases with a single-layer structure are determined. The continuous phase area formation with a single-layer structure has been observed in 10 systems: $Sr_{2-x}Ln_xTi_{1-x}Sc_xO_4$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$), $Sr_{2-x}Ln_xTi_{1-x}In_xO_4$ ($Ln = La, Pr$), $Sr_{2-x}La_xSn_{1-x}Sc_xO_4$, $Sr_{2-x}Ln_xSn_{1-x}In_xO_4$ ($Ln = La, Pr$). Increasing the degree of heterovalent substitution of atoms in these systems leads to a reduction of the symmetry of the crystal lattice of phases from the tetragonal (space group $I4/mmm$) to the interconnected rhombic one. In the rest of the studied $Sr_{2-x}Ln_xB_{1-x}^{IV}B_x^{III}O_4$ systems, the existence of a narrow (x value significantly less than 1) phase region with a single-layer structure based on $Sr_3B^{IV}O_7$ is observed. The character of the phase relations in the $Sr_{2-x}Ln_xB_{1-x}^{IV}B_x^{III}O_4$ systems ($Ln = La - Tb, B^{III} = Sc, In$) ($B^{IV} = Sn, Ti$) and the linear type of concentration dependences of the parameters of the reduced tetragonal unit cells of $Sr_{2-x}Ln_xB_{1-x}^{IV}B_x^{III}O_4$ phases with a single-layer structure indicate that, by their nature, these phases are series of solid solutions in the pseudobinary systems $Sr_2B^{IV}O_4 - SrLnB^{III}O_4$ ($B^{IV} = Ti, Sn, B^{III} = Sc, In$). The obtained data can be used to regulate the functional properties of titanates and stannates $Sr_2B^{IV}O_4$ and materials based on them, as well as to solve the problem of a purposeful search for new compounds of the type $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ with a slab perovskite-like structure.

Keywords: slab perovskite-like structure, isomorphism, solid solution, X-ray powder diffraction.