

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.01.058>

УДК 548.312.3

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

М.С. Слободяник¹, <https://orcid.org/0000-0003-2684-9806>

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

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна

²Житомирський державний університет ім. Івана Франка, Житомир, Україна

E-mail: titov1952@ukr.net

Закономірності впливу ізовалентних заміщень атомів на будову фаз на основі сполук типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$

На підставі аналізу структурних даних фаз $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln*)_2B_2^{III}O_7$ ($A^{II} = Ba, Sr, A^{II*} = Sr, Ca, Ln = La, Nd, Ln* = Sm, Dy, B^{III} = In, Sc$) визначено закономірності впливу ізовалентних заміщень атомів A^{II} та Ln у шаруватій перовськітоподібній структурі сполук типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ на її будову. Встановлено, що збільшення ступеня заміщення атомів A^{II} та Ln у шаруватій структурі фаз $A_{1-x}^{II}A_x^{II*}Ln_2B_2^{III}O_7$ і $A^{II}Ln_{2-x}Ln_x^{*}B_2^{III}O_7$ зумовлює зростання ступеня деформації (Δ) міжблокових поліедрів AO_9 та зменшення довжини міжблокової відстані $A—O$. Величини ΔAO_9 і ΔAO_{12} у структурі $A_{1-x}^{II}A_x^{II*}Ln_2B_2^{III}O_7$ і $A^{II}Ln_{2-x}Ln_x^{*}B_2^{III}O_7$ залежать від типу сингонії ґратки і найвищі в тетрагональних твердих розчинах. Характер розподілу атомів Ba, Sr та рідкісноземельних елементів у структурі $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln*)_2B_2^{III}O_7$ визначається величиною різниці їх радіусів. Її збільшення сприяє впорядкуванню розподілу атомів Ba, Sr та рідкісноземельних елементів по поліедрах AO_9 і AO_{12} . Виявлено структурні фактори, які впливають на стабільність фаз $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln*)_2B_2^{III}O_7$ з шаруватою перовськітоподібною структурою.

Ключові слова: фази типу $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln*)_2B_2^{III}O_7$, шарувата перовськітоподібна структура, ізоморфні заміщення.

Шарувата перовськітоподібна структура (ШПС) сполук загального складу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($A = Ca, Sr, Ba, Ln, Na, K, B = Ti, Zr, Hf, Pb, Sn, Mn, Al, Ga, Cr, Fe, Ni, Co, Sc, In$) складається з двовимірних (нескінченних в одній площині) перовськітоподібних блоків завтовшки в n ($n = 1 — 3$) шарів сполучених вершинами октаедрів BO_6 [1]. Безпосереднього зв'язку між октаедрами суміжних перовськітоподібних блоків немає, вони розділені шаром поліедрів AO_9 , а їх “зшиття” відбувається через зв'язки $—O—A—O—$. Такий тип будови ШПС сполук

Цит у в а н н я: Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Чумак В.В. Закономірності впливу ізовалентних заміщень атомів на будову фаз на основі сполук типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2024. № 1. С. 58—63. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.01.058>

© 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/>)

типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ обумовлює наявність у них широкого спектра фізико-хімічних властивостей (діелектричні та резистивні властивості, значний магнітоопір, іонна провідність, люмінесцентні та іонообмінні властивості, фотокаталітична активність та інші) [1–8].

Цілеспрямований пошук і синтез нових сполук та ізоморфно заміщених фаз типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з ШПС потребує встановлення взаємозв'язків між складом і особливостями будови ШПС та виявлення факторів, які визначають можливість утворення нових представників цього сімейства.

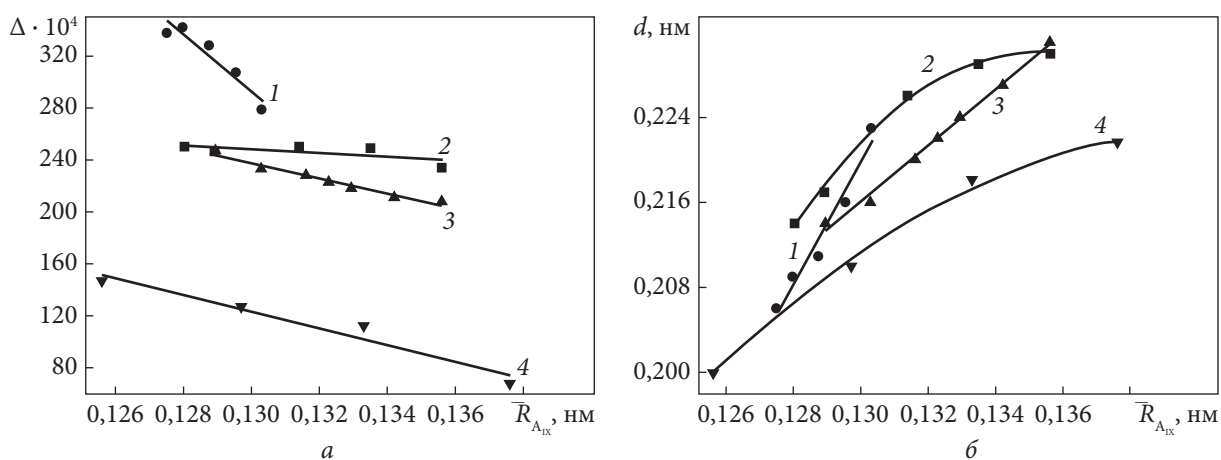
Проте для двошарових представників сімейства сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ складу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ загальні закономірності впливу ізовалентного заміщення атомів лужноземельних металів та рідкісноземельних елементів (РЗЕ) на будову їх ШПС досі залишилися не визначеними.

Мета роботи — узагальнення закономірностей впливу складу на будову ШПС ізовалентно заміщених двошарових фаз типу $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln*)_2 B_2^{III}O_7$ ($A^{II} = Ba, Sr, A^{II*} = Sr, Ca, Ln = La, Nd, Ln^* = Sm, Dy, B^{III} = In, Sc$). Об'єктами дослідження були синтезовані нами тверді розчини з двошаровою ШПС: $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ [9], $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ [10], $Sr_{1-x}Ca_xLa_2Sc_2O_7$ [11], $BaLa_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ [12], $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ [13], $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ [14], $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ [15].

Порівняльний аналіз даних [9–15] про зміни в будові ШПС у рядах твердих розчинів $A_{1-x}^{II}A_x^{II*}Ln_2B_2^{III}O_7$ та $A^{II}Ln_{2-x}Ln_x^{III}B_2^{III}O_7$ (таблиця, рисунок) виявив низку загальних взаємозв'язків між складом і особливостями будови їх ШПС (типом сингонії ШПС, ступенями деформації поліедрів AO_9 , AO_{12} і довжинами міжблокового зв'язку $A-O$), зокрема:

- ♦ збільшення ступеня заміщення як атомів Ln у поліедрах AO_9 , так і атомів A^{II} у поліедрах AO_{12} ШПС $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln*)_2 B_2^{III}O_7$ на менші за розміром атоми типу A^{II*} і Ln^* підвищує ступінь деформації (Δ) міжблокових поліедрів AO_9 незалежно від типу сингонії ШПС ізовалентно заміщених твердих розчинів (див. таблицю, рисунок, а);

- ♦ величина ступеня деформації міжблокових поліедрів ΔAO_9 у твердих розчинах $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln*)_2 B_2^{III}O_7$ з тетрагональною ШПС (пр. гр. $P4_2/mnm$) значно (у рази) пере-



Залежності ступеня деформації міжблокових поліедрів AO_9 (а) і довжини міжблокового зв'язку $A-O$ (б) від величини середнього іонного радіуса атомів металів у поліедри AO_9 : 1 — $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$, 2 — $BaLa_{2-x}Sm_xIn_2O_7$, 3 — $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$, 4 — $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$

вищує значення ΔAO_9 у твердих розчинах з менш високосиметричною ромбічною ШПС (пр. гр. *Fm $\bar{3}m$*) (див. таблицю). Слід відзначити, що величина ступеня деформації Δ між-блокових поліедрів $(Nd,Sm)O_9$ в ШПС фази $BaNd_{0,2}Sm_{1,8}In_2O_7$ з максимальним ступенем заміщення атомів неодиму ($338 \cdot 10^{-4}$) близька до максимального відомого значення ΔAO_9 для сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з ШПС;

♦ збільшення ступеня заміщення атомів типу A^{II} та Ln як у поліедрах AO_9 , так і AO_{12} ШПС $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln^*)_2 B_2^{III}O_7$ на менші за розміром атоми замісників A^{II*} і Ln^* зменшує відстань між суміжними перовськітоподібними блоками (довжину міжблокового зв'язку $A-O$) незалежно від типу сингонії ШПС ізовалентно заміщених твердих розчинів (див. таблицю, рисунок, б);

♦ величина ΔAO_{12} у твердих розчинах $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln^*)_2 B_2^{III}O_7$ з ромбічною ШПС (пр. гр. *Fm $\bar{3}m$*) набагато (як правило, в рази) менша за значення ΔAO_{12} у твердих розчинах з більш високосиметричною тетрагональною (пр. гр. *P4 $_2$ /m $\bar{3}m$*) ШПС;

♦ аналіз одержаних нами результатів про розподіл атомів лужноземельних елементів та атомів РЗЕ в поліедрах ШПС твердих розчинів $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln^*)_2 B_2^{III}O_7$ виявив певні закономірності в характері їх локалізації по кристалографічних позиціях ШПС. Зокрема, ступінь заповнюваності атомами лужноземельних елементів і атомами РЗЕ міжблокової (поліедр AO_9) та внутрішньоблокової (поліедр AO_{12}) позицій у ШПС $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln^*)_2 B_2^{III}O_7$ визначається величиною різниці їх розмірів (див. таблицю). Великі атоми Ba

Деякі кристалографічні характеристики твердих розчинів типу $A^{II}_{1-x}A^{II*x}Ln_2B_2^{III}O_7$ і $A^{II}Ln_{2-x}Ln^*_xB_2^{III}O_7$ ($A = Ba, Sr, A^* = Sr, Ca, Ln = La, Nd, Ln^* = Sm, Dy, B^{III} = In, Sc$) з ШПС

Склад	Область існування ШПС (пр. гр.)	Склад міжблокових поліедрів AO_9 та ступінь їх деформації ($\Delta \cdot 10^4$)	Склад внутрішньоблокових поліедрів AO_{12} та ступінь їх деформації ($\Delta \cdot 10^4$)	Міжблокова відстань, нм
$Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$	$0 \leq x \leq 0,75$ ($x=0, P4_2/m\bar{3}m$) ($x=0,2-0,75, Fm\bar{3}m$)	LaO_9 234 ($x=0, P4_2/m\bar{3}m$) 74—90 (<i>Fm$\bar{3}m$</i>)	$(Ba,Sr)O_{12}$ 72 (<i>P4$_2$/m$\bar{3}m$</i>) 4—2 (<i>Fm$\bar{3}m$</i>)	0,230(2) (<i>P4$_2$/m$\bar{3}m$</i>) 0,238(2)—0,215(2) (<i>Fm$\bar{3}m$</i>)
$Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$	$0 \leq x \leq 0,2$ (<i>P4$_2$/m$\bar{3}m$</i>)	NdO_9 279—287	$(Ba,Sr)O_{12}$ 32—35	0,223(2)—0,214(1)
$Sr_{1-x}Ca_xLa_2Sc_2O_7$	$0 \leq x \leq 0,15$ (<i>Fm$\bar{3}m$</i>)	$(Sr,La)O_9$ 68—72	$(Sr,La,Ca)O_{12}$ 3—5	0,222(2)—0,215(1)
$BaLa_{2-x}Sm_xIn_2O_7$	$0 \leq x \leq 1,8$ (<i>P4$_2$/m$\bar{3}m$</i>)	LnO_9 234—250	BaO_{12} 72—95	0,230(2)—0,214(1)
$BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$	$0 \leq x \leq 1,8$ (<i>P4$_2$/m$\bar{3}m$</i>)	LnO_9 279—338	BaO_{12} 32—108	0,223(2)—0,206(2)
$BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$	$0 < x \leq 1,0$ (<i>P4$_2$/m$\bar{3}m$</i>)	LnO_9 208—247	BaO_{12} 60—65	0,231(2)—0,214(1)
$SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$	$0 \leq x \leq 1,6$ (<i>Fm$\bar{3}m$</i>)	$(Sr,La)O_9$ ($x=0$) $(Sr,La,Dy)O_9$ ($x=0,5-1$) $(La,Dy)O_9$ ($x=1,5$) 68—147	$(Sr,La)O_{12}$ ($x=0-1$) SrO_{12} ($x=1,5$) 3—34	0,222(2)—0,200(1)

в ШПС $A^{II}Ln_{2-x}Ln_x^{III}B_2^{III}O_7$ розташовуються лише у внутрішньблокових поліедрах AO_{12} , у випадку більш близьких за розмірами атомів Sr і La має місце їх одночасне розміщення в поліедрах AO_9 та AO_{12} (системи $Sr_{1-x}Ca_xLa_2Sc_2O_7$ та $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$, $x = 0 - 1$) із переважною локалізацією атомів стронцію у внутрішньблокових поліедрах. А збільшення вмісту меншого за розміром атома РЗЕ (збільшення різниці в розмірах атомів Sr і РЗЕ) в системі $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ ($x = 1,5$) призводить до повного витіснення атома стронцію в поліедр AO_{12} (система $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ з $x = 1,5$). Встановлені закономірності розподілу атомів лужноземельних металів та атомів РЗЕ обумовлені, очевидно, як неможливістю входження великих атомів Ва у невеликі поліедри AO_9 , так і послідовним зменшенням міжблокової відстані в рядах фаз $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln^*)_2B_2^{III}O_7$, що зумовлює поступове витіснення атомів Sr із міжблокового простору (поліедрів AO_9) у кубооктаедричні пустоти перовськітоподібного блока (поліедри AO_{12});

♦ збільшення ступеня деформації міжблокових поліедрів AO_9 зі збільшенням ступеня заміщення атомів типу A^{II} і Ln обумовлює зростання напруженості в міжблоковому просторі ШПС твердих розчинів $A_{1-x}^{II}A_x^{II*}Ln_2B_2^{III}O_7$ і $A^{II}Ln_{2-x}Ln_x^{III}B_2^{III}O_7$, а зменшення відстані між двовимірними перовськітоподібними блоками в ШПС цих ізовалентно заміщених твердих розчинів наближує будову двовимірної ШПС $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln^*)_2B_2^{III}O_7$ до будови термодинамічно значно стабільнішої тривимірної структури перовськіту. Одночасна сумарна дія цих обох факторів поступово дестабілізує ШПС і обмежує область її існування в рядах твердих розчинів $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln^*)_2B_2^{III}O_7$. Підтвердженням такого механізму руйнації ШПС твердих розчинів $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln^*)_2B_2^{III}O_7$ є поява фази з тривимірною структурою типу перовськіту за перевищення межі ізовалентного заміщення атомів A^{II} та Ln.

Отже, аналіз одержаних нами результатів про особливості будови ШПС ізовалентно заміщених двошарових фаз типу $A_{1-x}^{II}A_x^{II*}Ln_2B_2^{III}O_7$ і $A^{II}Ln_{2-x}Ln_x^{III}B_2^{III}O_7$ ($A^{II} = Ba, Sr, A^{II*} = Sr, Ca, Ln = La, Nd, Ln^* = Sm, Dy, B^{III} = In, Sc$) дав можливість узагальнити особливості впливу ізовалентного заміщення атомів A^{II} та Ln в ШПС сполук типу $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ на її будову. Одержані дані становлять безсумнівний інтерес для цілеспрямованого пошуку нових матеріалів на основі сполук сімейства $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ і регулювання їх структурно чутливими (люмінесцентними, електропровідними та іншими) властивостями.

Дослідження виконано за фінансування Міністерства освіти і науки України (№ держреєстрації проекту 0122U001959).

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. Nirala G., Yadav D., Upadhyay S. Ruddlesden—Popper phase A_2BO_4 oxides: Recent studies on structure, electrical, dielectric and optical properties. *J. Adv. Ceram.* 2020. **9**, № 2. P. 129—148. <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0365-x>
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. 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.: Mater.* 2021. **4**, № 2. 022002. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/abe392>
5. 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 Ion.* 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)

- Prado F, Manthiram A. Synthesis, crystal chemistry, and electrical and magnetic properties of $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.8$). *J. Solid State Chem.* 2001. **158**, № 2. P. 307—314. <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9111>
- Kim I.-S., Kawaji H., Itoh M., Nakamura T. Structural and dielectric studies on the new series of layered compounds, strontium lanthanum scandium oxides. *Mat. Res. Bull.* 1992. **27**, № 10. P. 1193—1203. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90227-Q](https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90227-Q)
- 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**. 091113. <https://doi.org/10.1063/1.4749807>
- Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В. Кристалічна структура ізовалентно заміщених шаруватих індатів $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2016. № 6. С. 95—102. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.06.095>
- Titov Y.A., Belyavina N.N., Slobodyanik M.S., Nakonechna O.I., Strutynska N.Yu. Synthesis and crystal structure of two-slab $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ indates. *Phys. Chem. Solid State.* 2022. **23**, № 2. P. 375—379. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.375-379>
- 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. *Fr.-Ukr. J. Chem.* 2021. **9**, № 1. P. 44—50. <https://doi.org/10.17721/fujcV9I1P44-50>
- Titov Y., Belyavina N., Slobodyanik M., Nakonechna O., Strutynska N., Tymoshenko M. Effect of isovalent substitution on the crystal structure and properties of two-slab indates $\text{BaLa}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$. *Open Chem.* 2020. **18**, № 1. P. 1294—1303. <https://doi.org/10.1515/chem-2020-0090>
- Titov Y.A., Belyavina N.M., Slobodyanik M.S., Nakonechna O.I., Strutynska N.Yu., Chumak V.V. Effect of isovalent substitution on structure of the two-slab $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ indates. *Phys. Chem. Solid State.* 2022. **23**, № 4. P. 801—808. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.801-808>
- Тітов Ю.О., Чумак В.В., Тимошенко М.В. Синтез та кристалічна структура двошарових скандатів $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2022. № 3. С. 68—76. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.03.068>
- Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В., Наконечна О.І. Синтез та кристалічна структура ізовалентнозаміщених шаруватих скандатів $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$. *Вопросы химии и химической технологии.* 2019. № 6. С. 228—235. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-228-235>

Надійшло до редакції 20.09.2023

REFERENCES

- 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>
- Nirala, G., Yadav, D. & Upadhyay, S. (2020). Ruddlesden-Popper phase A_2BO_4 oxides: Recent studies on structure, electrical, dielectric and optical properties. *J. Adv. Ceram.*, 9, No. 2, pp. 129-148. <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0365-x>
- 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>
- 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.: Mater.*, 4, No. 2, 022002. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/abe392>
- 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 Ion.*, 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)
- Prado, F. & Manthiram, A. (2001). Synthesis, crystal chemistry, and electrical and magnetic properties of $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.8$). *J. Solid State Chem.*, 158, No. 2, pp. 307-314. <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9111>
- Kim, I.-S., Kawaji, H., Itoh, M. & Nakamura, T. (1992). Structural and dielectric studies on the new series of layered compounds, strontium lanthanum scandium oxides. *Mat. Res. Bull.*, 27, No. 10, pp. 1193-1203. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90227-Q](https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90227-Q)
- 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, 091113. <https://doi.org/10.1063/1.4749807>

9. Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Slobodyanik, M. S. & Chumak, V. V. (2016). Crystal structure of isovalent substituted slab indates $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 6, pp. 95-102 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.06.095>
10. Titov, Y. A., Belyavina, N. N., Slobodyanik, M. S., Nakonechna, O. I. & Strutynska, N. Yu. (2022). Synthesis and crystal structure of two-slab $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ indates. *Phys. Chem. Solid State*, 23, No. 2, pp. 375-379. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.375-379>
11. 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. *Fr.-Ukr. J. Chem.*, 9, No. 1, pp. 44-50. <https://doi.org/10.17721/fujcV9I1P44-50>
12. Titov, Y., Belyavina, N., Slobodyanik, M., Nakonechna, O., Strutynska, N. & Tymoshenko, M. (2020). Effect of isovalent substitution on the crystal structure and properties of two-slab indates $BaLa_{2-x}Sm_xIn_2O_7$. *Open Chem.*, 18, No. 1, pp. 1294-1303. <https://doi.org/10.1515/chem-2020-0090>
13. Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Slobodyanik, M. S., Nakonechna, O. I., Strutynska, N. Yu. & Chumak, V. V. (2022). Effect of isovalent substitution on structure of the two-slab $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ indates. *Phys. Chem. Solid State*, 23, No. 4, pp. 801-808. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.801-808>
14. Titov, Y. A., Chumak, V. V. & Tymoshenko, M. V. (2022). Synthesis and crystal structure of two-slab scandates $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 3, pp. 68-76 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.03.068>
15. Titov, Y. A., 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>

Received 20.09.2023

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

M.S. Slobodyanik¹, <https://orcid.org/0000-0003-2684-9806>

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

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

²Zhytomyr Ivan Franko State University, Zhytomyr, Ukraine

E-mail: titov1952@ukr.net

REGULARITIES OF ISOVALENT ATOM SUBSTITUTION INFLUENCE ON THE STRUCTURE OF $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ TYPE COMPOUNDS

Based on the analysis of the structural data of phases $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln*)_2B_2^{III}O_7$ ($A^{II} = Ba, Sr, A^{II*} = Sr, Ca, Ln = La, Nd, Ln^* = Sm, Dy, B^{III} = In, Sc$), the regularities of the influence of isovalent substitutions of A^{II} and Ln atoms in the slab perovskite-like structure of $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_7$ -type compounds on its structure were determined. It was observed that an increase in the degree of substitution of A^{II} and Ln atoms in the slab structure of $A_{1-x}^{II}A_x^{II*}Ln_2B_2^{III}O_7$ and $A^{II}Ln_{2-x}Ln_x^*B_2^{III}O_7$ type phases leads to an increase in the degree of deformation (Δ) of interblock polyhedra of AO_9 and to a decrease in the length of the interblock distance $A - O$. It was found that the values of ΔAO_9 and ΔAO_{12} in the structure of $A_{1-x}^{II}A_x^{II*}Ln_2B_2^{III}O_7$ and $A^{II}Ln_{2-x}Ln_x^*B_2^{III}O_7$ depend on the type of syngonia of lattice and are highest in tetragonal solid solutions. The distribution of Ba, Sr, and REE atoms in $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln*)_2B_2^{III}O_7$ structures is determined by the value of difference in their radii, with an increase contributing to the ordering of the distribution of Ba, Sr, and REE atoms in AO_9 and AO_{12} polyhedra. Structural factors affecting the stability of $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln*)_2B_2^{III}O_7$ phases with a slab perovskite-like structure have been identified.

Keywords: phases of $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln*)_2B_2^{III}O_7$ type, slab perovskite-like structure, isomorphic substitutions.