

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.02.075>

УДК 548.312.3

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

**М.С. Слободяник**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-2684-9806>

**Н.Ю. Струтинська**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-9738-9689>

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

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

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

E-mail: tit@univ.kiev.ua

## Синтез і кристалічна структура шаруватих перовськітів $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником

Визначені умови ізовалентного заміщення атомів лантану на атоми гадолінію в шаруватій перовськітоподібній структурі скандатів  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,8$ ). Методом Рітвельда визначена ромбічна (просторова група  $A6ma$ ) кристалічна структура фаз складу  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$  зі ступенями заміщення атомів лантану 0,2, 0,4, 0,6 та 0,8. Основними структурними одиницями  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$  є двовимірні перовськітоподібні блоки завтовшки в один шар сполучених вершинами деформованих октаєдрів  $\text{ScO}_6$ . Суміжні блоки розділені шаром полієдрів  $(\text{Sr},\text{La},\text{Gd})\text{O}_9$ . Безпосередні зв'язки  $\text{Sc}-\text{O}-\text{Sc}$  між октаєдрами сусідніх блоків відсутні. Блоки зв'язані між собою за допомогою  $-\text{O}-(\text{Sr},\text{La},\text{Gd})-\text{O}-$  зв'язків. Аналіз кристалохімічних параметрів синтезованих фаз показав, що внаслідок ізовалентного заміщення атомів лантану на менші атоми гадолінію в шаруватій структурі  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$  відбувається поступове зменшення довжини міжблокових зв'язків  $(\text{Sr},\text{La},\text{Gd})-\text{O}_2$  (з 0,2378(7) нм при  $x = 0$  до 0,230(1) нм при  $x = 0,8$ ). Зменшення відстані між перовськітоподібними блоками наближає будову двовимірної шаруватої перовськітоподібної структури  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$  до будови тривимірного перовськіту, що врешті призводить до її руйнування при  $x > 0,8$  і дає підстави для висновку, що саме цей фактор обумовлює обмеженість області твердих розчинів  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$  з шаруватою перовськітоподібною структурою ( $0 \leq x \leq 0,8$ ) та відсутність сполуки  $\text{SrGdScO}_4$ . Проведено зіставлення особливостей будови шаруватої структури ізовалентнозаміщених зразків систем  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$  та  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$ .

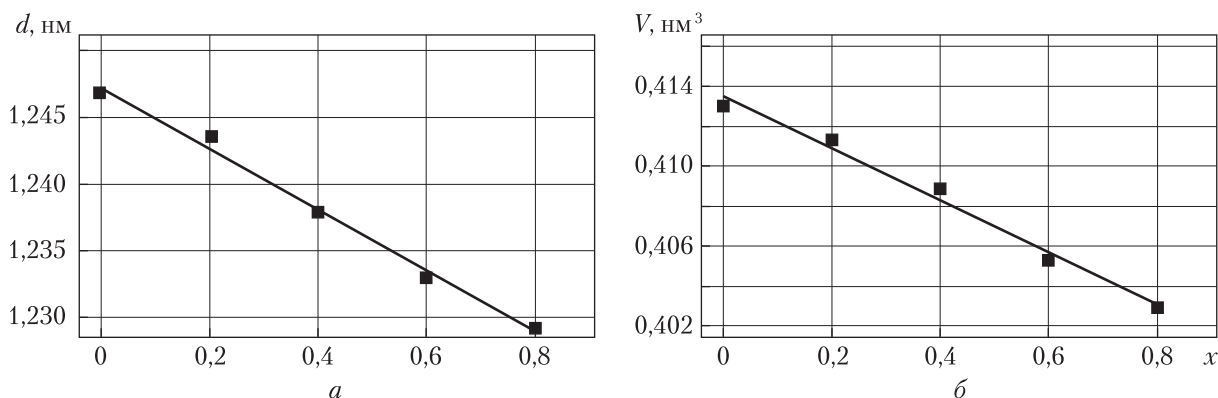
**Ключові слова:** сполуки типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ , шарувата перовськітоподібна структура, міжблокові відстані, деформація полієдрів.

Оксидним сполукам сімейства  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) притаманний ряд практично важливих електрофізичних, каталітичних, іонообмінних та оптичних властивостей [1–9].

Одним із дієвих способів впливу на будову і властивості оксидних сполук є ізоморфні заміщення атомів у різних кристалографічних позиціях їх структури. Яким саме спо-

---

Цитування: Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Струтинська Н.Ю., Чумак В.В. Синтез і кристалічна структура шаруватих перовськітів  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$ . *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2022. № 2. С. 75–82.  
<https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.02.075>



**Рис. 1.** Залежності параметра  $c$  (а) та об'єму (б) елементарних комірок фаз із ШПС складу  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$  від ступеня заміщення атомів лантану (значення  $x$ )

собом цей фактор обмежує інтервали існування ізоморфнозаміщених твердих розчинів, можна буде встановити лише після визначення особливостей будови їх кристалічної структури.

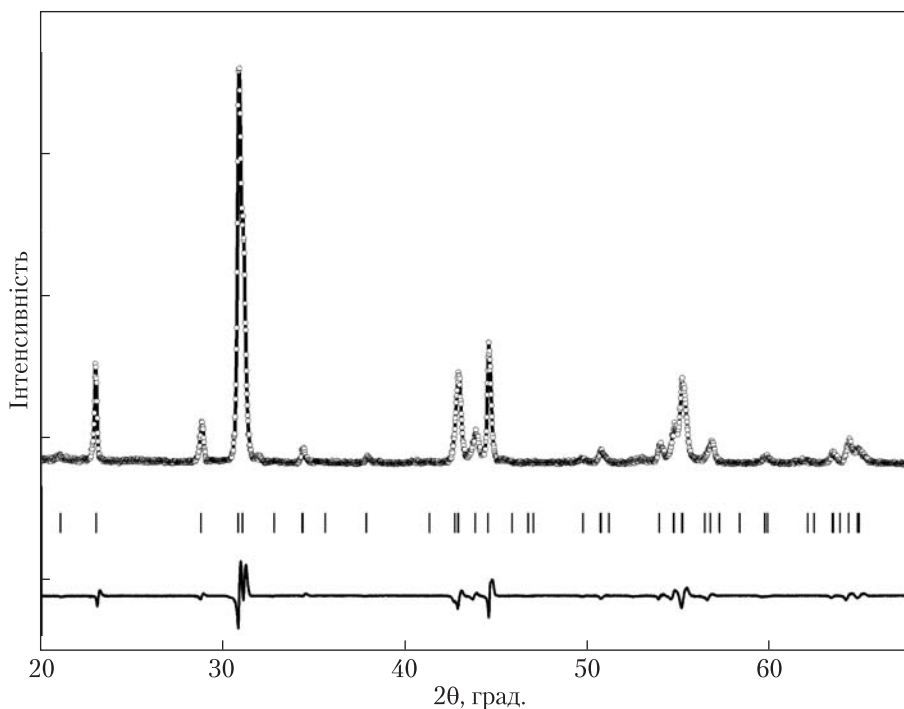
В одношаровій структурі скандатів  $\text{SrLnScO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Eu}$ ) [10, 11] до складу між-блокових поліедрів  $\text{AO}_9$  входять атоми стронцію та рідкісноземельні елементи (РЗЕ). На сьогодні встановлена протяжність області з ШПС та особливості будови одношарових фаз  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$  [12], а аналогічні дані щодо заміщення в ШПС  $\text{SrLaScO}_4$  атомів лантану на менші за розміром атоми РЗЕ відсутні.

Мета даної роботи – встановлення меж ізовалентного заміщення атомів лантану на атоми гадолінію в одношаровому скандаті  $\text{SrLaScO}_4$ , визначення будови ШПС фаз  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$  та пошук кореляцій між ними.

Синтез скандатів  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$  проводився шляхом спільної кристалізації (випаровування при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів нітратів Sr, La, Gd та Sc зі співвідношенням  $\text{Sr} : \text{La} : \text{Gd} : \text{Sc} = 1 : 1 - x : x : 1$  з подальшою термообробкою одержаного продукту на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів нітрогену. Отриману таким способом шихту перетирали, пресували у вигляді дисків та піддавали термообробці при 1570 К до досягнення незмінного фазового складу. Як вихідні використані нітрати Sr, La, Gd та Sc марок “хч”.

Рентгенівські дифракційні спектри полікристалічних зразків записано на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 у дискретному режимі (крок сканування  $0,02^\circ$ , експозиція в точці 5 с, інтервал кутів  $2\theta = 20\div 70^\circ$ ) на мідному фільтрованому (дуговий графітовий монохроматор перед лічильником)  $\text{CuK}_\alpha$  випромінюванні. Кристалічна структура одержаних зразків визначена методом Рітвельда. Первинна обробка дифракційних спектрів і структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу як описано в [13].

Рентгенофазовий аналіз термооброблених зразків спільнозакристалізованих нітратів Sr, La, Gd та Sc показав, що дифрактограми  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$  з  $0 < x \leq 0,8$  аналогічні дифрактограмі незаміщеного скандату  $\text{SrLaScO}_4$  із ШПС і проіндексовані в ромбічній сингонії у відповідності з просторовою групою ( $Abma$ )  $\text{SrLaScO}_4$  [10]. Характер залежностей пара-



**Рис. 2.** Експериментальна (кружечки), розрахована (суцільна лінія) та різниця (нижня лінія) дифрактограми  $SrLa_{0,6}Gd_{0,4}ScO_4$  ( $CuK_{\alpha}$ -випромінювання)

**Таблиця 1.** Кристаліграфічні дані для  $SrLa_{1-x}Gd_xScO_4$  (пр. гр. *Abma* (№ 6402))

$x$	Періоди кристалічної ґратки, нм	Незалежні відбиття	Загальний ізотропний $B$ -фактор, нм <sup>2</sup>	Параметр текстури	Фактор недостовірності, $R_w$
0[10]	$a = 0,57615(1)$ $b = 0,57499(1)$ $c = 1,24674(2)$	—	—	—	0,042
0,2	$a = 0,5753(1)$ $b = 0,5751(2)$ $c = 1,2434(2)$	43	$0,41(1) \cdot 10^{-2}$	1,36(4) Вісь текстури 001	0,046
0,4	$a = 0,5750(2)$ $b = 0,5744(2)$ $c = 1,2378(4)$	43	$0,76(1) \cdot 10^{-2}$	1,41(4) Вісь текстури 001	0,054
0,6	$a = 0,5750(3)$ $b = 0,5717(3)$ $c = 1,2330(8)$	43	$1,1(1) \cdot 10^{-2}$	1,51(3) Вісь текстури 001	0,048
0,8	$a = 0,5742(2)$ $b = 0,5710(2)$ $c = 1,2291(4)$	43	$1,59(8) \cdot 10^{-2}$	1,68(5) Вісь текстури 001 1,25(3) Вісь текстури 010	0,044

метрів та об'ємів елементарних комірок фаз із ШПС складу  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$  від ступеня заміщення атомів лантану (рис. 1) відповідає закону Вегарда, що дає підставу розглядати їх як обмежений ряд твердих розчинів.

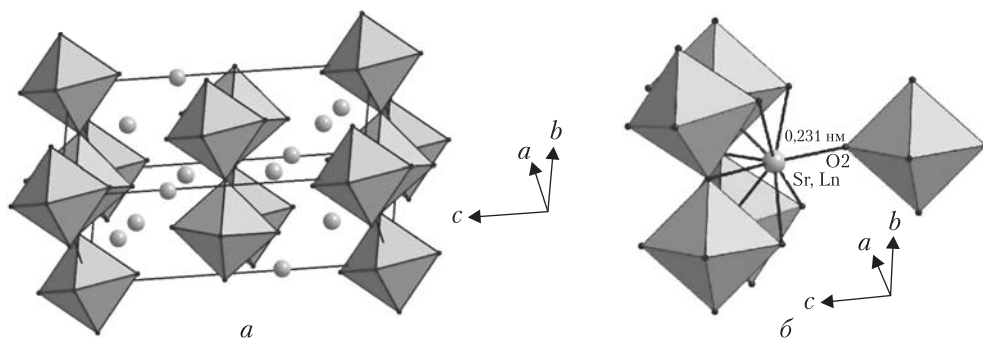
Зразок валового складу  $\text{SrLa}_{0,1}\text{Gd}_{0,9}\text{ScO}_4$  крім фази з ШПС містить домішку фази зі структурою типу  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ . Багатофазний зразок валового складу  $\text{SrGdScO}_4$  містить фазу зі структурою типу  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , фазу зі структурою типу перовськіту та домішкові кількості неідентифікованих фаз.

Первинна оцінка координатних параметрів атомів для початкових моделей структур  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$  проведена за відомими структурними даними для  $\text{SrLaScO}_4$  із одношаровою ШПС [10] (пр. гр. *Abma* (№ 6402)). Зіставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури значень інтенсивності показало їх задовільну збіжність. Результати уточнення початкових моделей структур  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$  наведено в табл. 1, 2 і на рис. 2, 3. Уточнений у результаті розрахунків структури склад фаз у межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

Структура фаз  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$  з  $0 < x \leq 0,8$  є типовою для одношарових сполук сімейства  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  і подібна до ШПС вихідної сполуки  $\text{SrLaScO}_4$ . Її основними структурними одиницями є двовимірні (безмежні в напрямках осей *X* і *Y*) перовськітоподібні блоки

Таблиця 2. Координати атомів у структурах  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$

Атом	Позиція		X	Y	Z		
(Sr,Ln)	8f		$X_{(\text{Sr,Ln})}$	0	$Z_{(\text{Sr,Ln})}$		
Sc	4a		0	0	0		
O(1)	8e		0,25	0,25	$Z_{\text{O}(1)}$		
O(2)	8f		$X_{\text{O}(2)}$	0	$Z_{\text{O}(2)}$		
Ступінь заміщення <i>x</i>	Атом	Заповнення	Координатні параметри				
			$X_{(\text{Sr,Ln})}$	$Z_{(\text{Sr,Ln})}$	$Z_{\text{O}(1)}$	$X_{\text{O}(2)}$	$Z_{\text{O}(2)}$
0 [10]	Sr	0,5	0,0137(3)	0,35653(6)	0,0154(9)	0,435(2)	0,3307(6)
	La	0,5					
0,2	Sr	0,5	0,0154(2)	0,3552(3)	0,016(2)	0,438(3)	0,330(2)
	La	0,4					
	Gd	0,1					
0,4	Sr	0,5	0,0120(2)	0,3560(3)	0,016(2)	0,434(3)	0,329(3)
	La	0,3					
	Gd	0,2					
0,6	Sr	0,5	0,0134(3)	0,3533(2)	0,015(2)	0,444(3)	0,331(2)
	La	0,2					
	Gd	0,3					
0,8	Sr	0,5	0,0162(2)	0,3512(2)	0,018(3)	0,446(3)	0,333(3)
	La	0,1					
	Gd	0,4					



**Рис. 3.** Кристалічна структура  $\text{SrLa}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{ScO}_4$  у вигляді октаедрів  $\text{ScO}_6$  та атомів Sr, La, Gd (кружечки) (а); будова міжблокової границі в ШПС  $\text{SrLa}_{0,4}\text{Gd}_{0,6}\text{ScO}_4$  у вигляді октаедрів  $\text{ScO}_6$  та атомів Sr, La, Gd (сірий кружечок) (б)

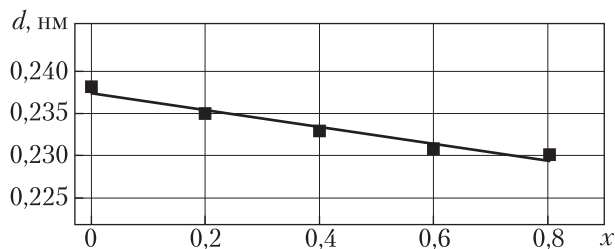
завтовшки в один шар октаедрів  $\text{ScO}_6$ , які в напрямку діагоналі площини  $XY$  зміщені один відносно одного на половину ребра перовськітового куба (див. рис. 3, а). Сусідні перовськітоподібні блоки розділені міжблоковим шаром з деформованих поліедрів  $(\text{Sr},\text{La},\text{Gd})\text{O}_9$  таким чином, що безпосередній зв'язок між октаедрами  $\text{ScO}_6$  прилеглих перовськітоподібних блоків відсутній, а з'єднання блоків між собою досягається за допомогою міжблокових зв'язків  $-\text{O}-(\text{Sr},\text{La},\text{Gd})-\text{O}-$  (див. рис. 3, б).

У найближче оксигенове оточення атомів (Sr,La,Gd) (довжина відстаней  $(\text{Sr},\text{La},\text{Gd})-\text{O} \leq 0,334$  нм) входять вісім атомів оксигену (чотири O1, чотири O2) того ж блока, що й атоми (Sr,La,Gd), а дев'ятий атом оксигену (O2) є також атомом октаедра  $\text{ScO}_6$  суміжного перовськітоподібного блока (див. рис. 3, б). Довжина цього міжблокового зв'язку  $(\text{Sr},\text{La},\text{Gd})-\text{O}_2$  є мінімальною в поліедрі  $(\text{Sr},\text{La},\text{Gd})\text{O}_9$  (0,235(2)–0,230(1) нм) (табл. 3).

**Таблиця 3.** Міжатомна відстань ( $d$ ), ступінь деформації ( $D$ ) поліедрів  $(\text{Sr},\text{La})\text{O}_9$ ,  $(\text{Sr},\text{La},\text{Gd})\text{O}_9$  та  $\text{ScO}_6$  в кристалічних структурах  $\text{SrLaScO}_4$  і  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$

Атоми	$d$ , нм				
	$\text{SrLaScO}_4$ [10]	$x = 0,2$	$x = 0,4$	$x = 0,6$	$x = 0,8$
(Sr,Ln) – 1O2*	0,2378(7)	0,235(2)	0,233(1)	0,231(2)	0,230(1)
(Sr,Ln) – 1O2	0,2445(9)	0,245(2)	0,245(2)	0,249(3)	0,248(2)
(Sr,Ln) – 2O1	0,2630(7)	0,264(3)	0,262(2)	0,264(1)	0,264(2)
(Sr,Ln) – 2O1	0,2801(8)	0,281(2)	0,280(2)	0,280(2)	0,284(2)
(Sr,Ln) – 2O2	0,2909(1)	0,291(2)	0,291(3)	0,288(3)	0,287(2)
(Sr,Ln) – 1O2	0,3353(9)	0,334(3)	0,334(3)	0,329(2)	0,328(2)
(Sr,Ln) – O <sub>сеп</sub>	0,276	0,276	0,275	0,275	0,275
$\Delta (\text{SrLn})\text{O}_9$	$99 \cdot 10^{-4}$	$99 \cdot 10^{-4}$	$103 \cdot 10^{-4}$	$91 \cdot 10^{-4}$	$92 \cdot 10^{-4}$
Sc – 4O1	0,2044(1)	0,204(1)	0,204(2)	0,204(1)	0,204(2)
Sc – 2O2	0,2145(7)	0,214(2)	0,215(2)	0,211(2)	0,208(1)
Sc – O <sub>сеп</sub>	0,208	0,207	0,208	0,206	0,205
$\Delta \text{ScO}_6$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$

**Рис. 4.** Залежність довжини міжблокового зв'язку Sr,Ln–O2 в ШПС SrLa<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>ScO<sub>4</sub> від ступеня заміщення атомів лантану (значення *x*)



Аналіз особливостей будови ШПС SrLaScO<sub>4</sub> [10] і фаз SrLa<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>ScO<sub>4</sub> з  $0 < x \leq 0,8$  показав, що входження в А-позицію ШПС SrLaScO<sub>4</sub> менших, ніж атом лантану, атомів гадолінію призводить до послідовного зменшення довжини міжблокового зв'язку (Sr,La,Gd)–O2 з 0,2378(7) нм ( $x = 0$ ) до 0,230(1) нм ( $x = 0,8$ ) (див. табл. 3).

Зближення відокремлених один від одного перовськітоподібних шарів октаедрів ScO<sub>6</sub> зі збільшенням вмісту атомів гадолінію наближає двовимірну будову ШПС фаз SrLa<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>ScO<sub>4</sub> до тривимірної оксигенооктаедричної структури. Дійсно, у разі перевищення межі ізовалентного заміщення атомів лантану однією із основних фаз багатофазного зразка є фаза зі структурою типу перовськіту, в якій всі октаедри зв'язані спільними вершинами.

Слід відзначити, що мінімальне значення середнього кристалічного іонного радіуса атомів А-позиції з координаційним числом IX для фаз SrLa<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>ScO<sub>4</sub> становить 0,136 нм (фаза (Sr,La<sub>0,2</sub>Gd<sub>0,8</sub>)ScO<sub>4</sub>) і виявилось рівним такому для крайнього члена ряду скандатів SrLnScO<sub>4</sub> – SrEuScO<sub>4</sub>. Це дає можливість для попередньої оцінки протяжності області твердих розчинів з ШПС у решті систем типу SrLn<sub>1-x</sub>Ln<sup>I</sup><sub>x</sub>ScO<sub>4</sub> (Ln = La – Sm, Ln<sup>I</sup> = Tb – Lu).

Зіставлення результатів дослідження особливостей заміщення в ШПС SrLaScO<sub>4</sub> атомів La на менші атоми Gd з такими для системи Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>LaScO<sub>4</sub> [12] показало значно меншу область фаз з ШПС у Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>LaScO<sub>4</sub> ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) порівняно з SrLa<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>ScO<sub>4</sub> ( $0 \leq x \leq 0,8$ ). Оскільки атоми Sr, La та Gd займають одну й ту саму позицію в поліедрах AO<sub>9</sub> на межі перовськітоподібного блока, вірогідною причиною такої відмінності може бути дещо більша різниця у величинах кристалічного радіуса іонів Sr<sup>2+</sup> і Ca<sup>2+</sup> (0,013 нм), ніж між іонами La<sup>3+</sup> та Gd<sup>3+</sup> (0,0109 нм) [14]. Слід відзначити, що значення мінімальної відстані між блоками в ШПС Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>LaScO<sub>4</sub> (0,226(1) нм) дещо менше, ніж у ШПС SrLa<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>ScO<sub>4</sub> (0,230(1) нм). Послідовність змін відстані між перовськітоподібними блоками від ступеня заміщення атомів А-позиції в ШПС SrLa<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>ScO<sub>4</sub> та Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>LaScO<sub>4</sub> має аналогічний характер, проте в ШПС Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>LaScO<sub>4</sub> додатково відбувається деяке (з  $98 \cdot 10^{-4}$  до  $127 \cdot 10^{-4}$ ) збільшення ступеня деформації поліедрів (Sr,Ca)O<sub>9</sub> [12]. Вірогідною причиною цього є вищенаведена різниця в розмірах атомів Sr і Ca та La і Gd.

Таким чином, нами встановлені межі області фаз з ШПС у системі SrLa<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>ScO<sub>4</sub> і визначена будова ШПС фаз з  $x = 0,2, 0,4, 0,6$  та  $0,8$ . Аналіз особливостей будови ШПС скандатів SrLa<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>ScO<sub>4</sub> ( $0 \leq x \leq 0,8$ ) дав можливість виявити основні закономірності впливу розмірів атомів РЗЕ на будову одношарової ШПС фаз SrLa<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>ScO<sub>4</sub> та визначити фактори, які обмежують область фаз з ШПС. Одержані результати становлять інтерес для регулювання структурнозалежних властивостей матеріалів на основі скандатів РЗЕ SrLnScO<sub>4</sub>.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 231 с.
2. 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>
3. Nirala G., Yadav D., Upadhaya 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>
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. 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>
6. 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>
7. Titov Yu., Nedilko S.G., Chornii V., Scherbatskii V., Belyavina N., Markiv V., Polubinskii V. Crystal structure and luminescence of layered perovskites  $Sr_3LnInSnO_8$ . *Solid State Phenomena.* 2015. **230**. P. 67–72. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.67>
8. 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)
9. Svensson G., Samain L., Biendicho J.J., Mahmoud A., Hermann R.P., Istomin S. Ya., Grins J. Crystal structure and coordination of B-cations in the Ruddlesden–Popper phases  $Sr_{3-x}Pr_x(Fe_{1.25}Ni_{0.75})O_{7-6}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ). *Inorganics.* 2018. **6**, № 3. P. 89. <https://doi.org/10.3390/inorganics6030089>
10. Patel R., Simon C., Weller M.T.  $LnSrScO_4$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd$  and  $Sm$ ) systems and structure correlations for  $A_2BO_4$  ( $K_2NiF_4$ ) structure types. *J. Solid State Chem.* 2007. **180**. P. 349–359. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.10.023>
11. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Краєвська Я.А., Яшук В.П. Синтез та кристалічна структура  $SrEuScO_4$ . *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2009. № 4. С. 158–163.
12. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В. Зміни будови шаруватої структури скандату  $SrLaScO_4$  при ізовалентному заміщенні атомів стронцію. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2019. № 7 С. 59–65. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.07.059>
13. Dashevskiy M., Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N. Phase transformations in equiatomic Y–Cu powder mixture at mechanical milling. *Металлофиз. новейшие технол.* 2017. **39**, № 4. P. 541–552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>
14. 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>

Надійшло до редакції 15.11.2021

## REFERENCES

1. Alexandrov, K. C. & Beznosikov, B. V. (2004). Perovskites. Present and future. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN (in Russian).
2. 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>
3. Nirala, G., Yadav, D. & Upadhaya, S. (2020). Ruddlesden-Popper phase  $A_2BO_4$  oxides: Recent studies on structure, electrical, dielectric and optical properties. *J. Advanced Ceramics*, 9, No 2, pp. 129-148. <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0365-x>
4. 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>
5. 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>

- 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. 7. pp. 800-803. <https://doi.org/10.2109/jcersj.101.800>
- Titov, Yu., Nedilko, S. G., Chornii, V., Scherbatskii, V., Belyavina, N., Markiv, V. & Polubinskii, V. (2015). Crystal structure and luminescence of layered perovskites  $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ . *Solid State Phenomena*, 230, pp. 67-72. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.67>
- 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)
- Svensson, G., Samain, L., Biendicho, J. J., Mahmoud, A., Hermann, R. P., Istomin, S. Ya. & Grins, J. (2018). Crystal structure and coordination of B-cations in the Ruddlesden–Popper phases  $\text{Sr}_{3-x}\text{Pr}_x(\text{Fe}_{1.25}\text{Ni}_{0.75})\text{O}_{7-8}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ). *Inorganics*, 6, No. 3, pp. 89. <https://doi.org/10.3390/inorganics6030089>
- Patel, R., Simon, C. & Weller, M. T. (2007).  $\text{LnSrScO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd}$  and  $\text{Sm}$ ) systems and structure correlations for  $\text{A}_2\text{BO}_4$  ( $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ) structure types. *J. Solid State Chem.*, 180, pp. 349-359. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.10.023>
- Titov, Y. O., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S., Krayevska, Ya. A. & Yaschuk, V. P. (2009). Synthesis and crystal structure of  $\text{SrEuScO}_4$ . *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 4, pp. 158-163 (in Ukrainian).
- Titov, Y. O., Belyavina, N. M., Slobodyanik, M. S. & Chumak, V. V. (2019). Changes of the slab structure constitution of scandate  $\text{SrLaScO}_4$  at the isovalent substitution of strontium atoms. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 7, pp. 59-65 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.07.059>
- Dashevskiy, M., Boshko, O., Nakonechna, O. & Belyavina, N. (2017). Phase transformations in equiatomic Y–Cu powder mixture at mechanical milling. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 39, No. 4, pp. 541-552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>
- 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>

Received 15.11.2021

Y.A. Titov<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-9900-3751>  
 M.S. Slobodyanik<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-2684-9806>  
 N.Yu. Strutyńska<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-9738-9689>  
 V.V. Chumak<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-5892-3703>

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

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

E-mail: tit@univ.kiev.ua

## SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF SLAB PEROVSKITES $\text{SrLa}_{1-x}\text{Cd}_x\text{ScO}_4$

The isovalent substitution conditions of lanthanum by gadolinium atoms in slab perovskite-like structure of  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ) scandates have defined. Orthorhombic (space group *Abma*) crystal structure of  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$  phases with the degree of lanthanum atoms substitution of 0.2, 0.4, 0.6, and 0.8 have determined using the Rietveld method. The main structural units of  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$  are two-dimensional perovskite-like blocks with a thickness of one slab of distorted  $\text{ScO}_6$  octahedra joined by vertices. Neighboring blocks are separated by the slab of  $(\text{Sr,La,Gd})\text{O}_9$  polyhedra. There are no direct Sc–O–Sc bonds between the octahedra of adjacent blocks. Blocks are connected through –O–(Sr,La,Gd)–O– bonds. Analysis of the crystallochemical parameters of the synthesized phases has shown that, in the case of the isovalent substitution of lanthanum atoms by smaller gadolinium atoms in a slab structure of  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$ , a gradual reduction of the length of (Sr,La,Gd)–O2 interblock bonds (from 0.2378(7) nm at  $x = 0$  up to 0.230(1) nm at  $x = 0.8$ ) takes place. Reducing the distance between perovskite-like blocks brings the constitution of the two-dimensional slab perovskite-like structure  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$  closer to the structure of three-dimensional perovskite, which ultimately leads to its destruction at  $x > 0.8$  and gives the basis for the conclusion that this is the factor caused a limitation of area of  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ) solid solutions with slab perovskite-like structure and the absence of  $\text{SrGdScO}_4$  compound. The structural features of the slab structure of isovalently substituted samples of the  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$  and  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$  systems are compared.

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