

Ю. О. Тітов, Н. М. Білявина, В. Я. Марків, член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник, Я. А. Краєвська, В. П. Ящук, В. В. Чумак

Синтез та визначення кристалічної структури $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$

Синтезовано скандати $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$), методом рентгенівської дифракції на порошках визначено їх кристалічні шаруваті перовськітоподібні структури (ШПС). Проаналізовано особливості будови двошарової ШПС $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Gd}$) та виявлено фактори, що сприяють морфотропному переходу ШПС.

Скандати $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ (A^{II} — лужноземельний метал, n — число шарів октаєдрів ScO_6 у перовськітоподібному блоці) із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) є одними з найменш досліджених у сімействі сполук та фаз Рудлесдена — Попера, у більшості представників якого виявлено цінний комплекс фізико-хімічних властивостей [1]. На сьогодні встановлено наявність та визначено кристалічну структуру лише одношарових сполук SrLnScO_4 ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Sm}$) [2, 3] та двошарової — $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [2]. Результати роботи [2] вказують на можливість існування також скандатів BaLaScO_4 та $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$, проте її авторам не вдалося отримати однофазових зразків цих сполук.

Авторами даного повідомлення було синтезовано барієвмісні двошарові перовськітоподібні скандати сімейства Рудлесдена — Попера загального складу $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ та визначено їх кристалічну структуру.

Нові скандати $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ отримували шляхом спільної кристалізації (випарювання при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів ацетату барію й нітратів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) та скандію із співвідношенням $\text{Ba} : \text{Ln} : \text{Sc} = 1 : 2 : 2$ з подальшою термообробкою продукту на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів азоту. Отриману таким чином шихту запресовували в диски і піддавали послідовному прожарюванню при температурі, К: 870, 1170, 1370, 1570 та 1670 протягом 2 год (при кожній температурі) з перетиранням та перепресуванням зразків після кожної стадії термообробки. Як вихідні у роботі використано ацетат барію й нітрати РЗЕ та скандію марок “хч”.

Кристалічну структуру $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ досліджували порошковим методом. Дифракційні спектри записано на дифрактометрі ДРОН-3 у дискретному режимі (крок сканування $0,03^\circ$, експозиція в точці 5 с) на мідному фільтрованому випромінюванні. Управління процесом зйомки, збирання інформації, первинна обробка дифракційних спектрів, а також структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу [4]. Інтенсивність сигналу другої оптичної гармоніки $I_{2\omega}$ лазерного випромінювання визначали на полікристалічних зразках за методикою [5] з використанням ІАГ : Nd — лазера ($\lambda_\omega = 1,064$ мкм і $\lambda_{2\omega} = 0,532$ мкм). За еталонну речовину при оцінці нецентросиметричності структури використовували порошок чотиришарового сегнетоелектрика $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ тієї ж дисперсності, що й досліджувані зразки (~ 2 мкм).

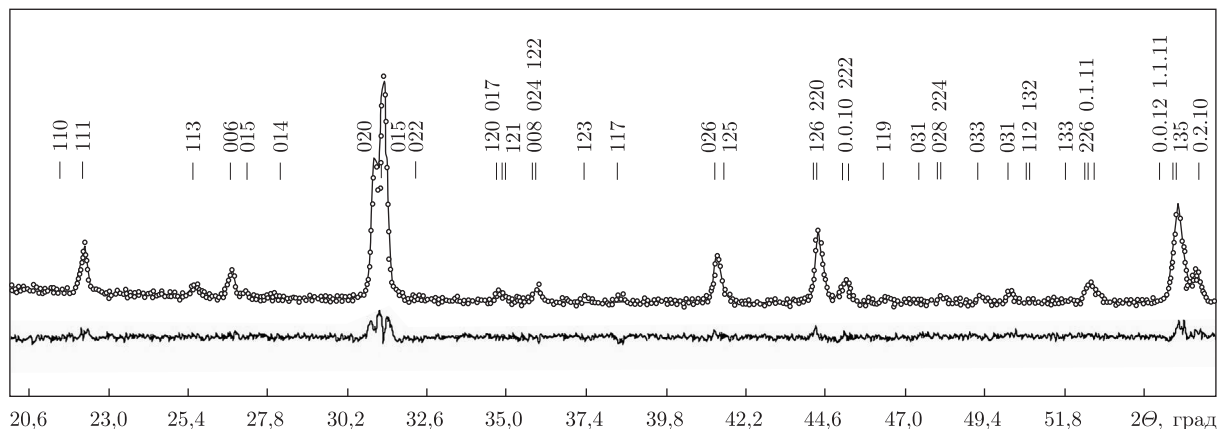


Рис. 1. Експериментальна (кружечки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (нижня лінія) дифрактограми $\text{BaSm}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання)

Результати рентгенофазового аналізу прожарених зразків показали утворення шести нових індивідуальних скандатів $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ з $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$. Зразки очікуваних скандатів $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ з $\text{Ln}=\text{Tb}$ й Dy виявилися неодноразовими, причому основною фазою в них була фаза зі структурою ромбічного перовськіту, періоди кристалічної ґратки якої ($a = 0,5749(8)$ нм, $b = 0,7912(7)$ нм, $c = 0,5472(6)$ нм для $\text{Ln}=\text{Tb}$ та $a = 0,5733(4)$ нм, $b = 0,7906(5)$ нм, $c = 0,5444(3)$ для $\text{Ln} = \text{Dy}$) дуже близькі до таких, які було визначено авторами статті [6] для TbScO_3 та DyScO_3 . Решта відбиттів на дифрактограмах очікуваних скандатів $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Dy}$) відповідає продуктам гідратації та карбонізації оксиду барію на повітрі ($\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, BaCO_3).

Дифрактограми $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Gd}$) подібні до дифрактограм двошарових $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$ [2]) та $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) (пр. гр. $P4_2/mnm$ [7]). Їх індексування показало належність кристалічної структури $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Gd}$) до тетрагональної сингонії. Систематичні згасання відбиттів на дифрактограмах $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ відповідають таким можливим просторовим групам: центросиметричній $P4_2/mnm$ та нецентросиметричній $P4_2nm$ або $P\bar{4}_n2$.

Вибір просторової групи для $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ був здійснений на підставі вимірів їх нелінійно-оптичних характеристик. Тест на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання полікристалічними зразками показав, що відносна інтенсивність сигналу $I_{2\omega}$ для $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) становить лише $0,0015-0,0001 I_{2\omega}$ для нецентросиметричної сполуки $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ із ШПС. Такий незначний сигнал $I_{2\omega}$ дозволяє однозначно віднести кристалічну структуру цієї сполуки до центросиметричної групи $P4_2/mnm$.

Враховуючи ізоструктурну спорідненість сполук $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Gd}$) та $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$), первинну оцінку координатних параметрів атомів для початкових моделей структур $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ проведено за відомими структурними даними для $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ [7] (пр. гр. $P4_2/mnm$). Зіставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність. Результати уточнення моделей структури $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Gd}$) та їх дифракційні дані наведено в табл. 1–3 і на рис. 1–3. При розрахунку структури уточнено склади сполук $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$, які у межах похибки визначення відповідають експериментальним даним.

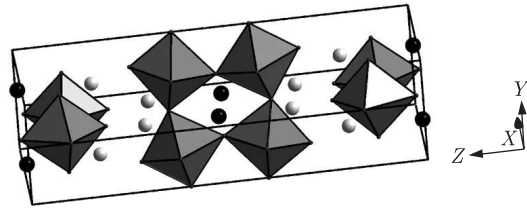


Рис. 2. Кристалічна структура $\text{BaNd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ у вигляді октаєдрів ScO_6 та атомів Ba (темні кружечки) і Nd (світлі кружечки)

Кристалічна структура сполук $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$) є шаровою і утворена дво-мірними (нескінченними в напрямках осей X і Y) перовськітоподібними блоками, кожен з яких складається з двох шарів деформованих октаєдрів ScO_6 (див. рис. 2). Октаєдри

Таблиця 1. Координати атомів та кристалографічні характеристики $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$

Атом	Координати атомів			
	Позиція	X	Y	Z
Ba	4f	X_{Ba}	Y_{Ba}	0
Ln	8j	X_{Ln}	Y_{Ln}	Z_{Ln}
Sc	8j	X_{Sc}	Y_{Sc}	Z_{Sc}
O(1)	4g	$X_{\text{O}(1)}$	$Y_{\text{O}(1)}$	0
O(2)	8j	$X_{\text{O}(2)}$	$Y_{\text{O}(2)}$	$Z_{\text{O}(2)}$
O(3)	8h	0	0,5	$Z_{\text{O}(3)}$
O(4)	4e	0	0	$Z_{\text{O}(4)}$
O(5)	4e	0	0	$Z_{\text{O}(5)}$

Ln	Координатні параметри							
	X_{Ba}	Y_{Ba}	X_{Ln}	Y_{Ln}	Z_{Ln}	X_{Sc}	Y_{Sc}	Z_{Sc}
La	0,2447(2)	0,2447(2)	0,2681(3)	0,2681(3)	0,1839(2)	0,2529(2)	0,2529(2)	0,4026(2)
Pr	0,2526(2)	0,2526(2)	0,2665(2)	0,2665(2)	0,1845(2)	0,2732(2)	0,2732(2)	0,3989(2)
Nd	0,2607(3)	0,2607(3)	0,2717(3)	0,2717(3)	0,1860(2)	0,2609(3)	0,2609(3)	0,3961(3)
Sm	0,2625(2)	0,2625(2)	0,2730(2)	0,2730(2)	0,1864(1)	0,2563(2)	0,2563(2)	0,3958(2)
Eu	0,2612(2)	0,2612(2)	0,2745(2)	0,2745(2)	0,1867(2)	0,2582(2)	0,2582(2)	0,3949(2)
Gd	0,2673(4)	0,2673(4)	0,2713(3)	0,2713(3)	0,1865(2)	0,2624(3)	0,2624(3)	0,3917(2)

Ln	Координатні параметри							
	$X_{\text{O}(1)}$	$Y_{\text{O}(1)}$	$X_{\text{O}(2)}$	$Y_{\text{O}(2)}$	$Z_{\text{O}(2)}$	$Z_{\text{O}(3)}$	$Z_{\text{O}(4)}$	$Z_{\text{O}(5)}$
La	0,806(2)	0,194(2)	0,184(3)	0,184(3)	0,290(2)	0,101(2)	0,122(3)	0,396(3)
Pr	0,803(2)	0,197(2)	0,189(2)	0,189(2)	0,288(2)	0,106(2)	0,125(4)	0,399(4)
Nd	0,800(2)	0,200(2)	0,193(3)	0,193(3)	0,286(2)	0,109(2)	0,130(2)	0,402(2)
Sm	0,780(2)	0,220(2)	0,193(3)	0,193(3)	0,287(1)	0,110(2)	0,142(3)	0,407(3)
Eu	0,776(2)	0,224(2)	0,192(3)	0,192(3)	0,288(3)	0,114(3)	0,146(2)	0,400(2)
Gd	0,780(2)	0,220(2)	0,198(3)	0,198(3)	0,286(2)	0,110(2)	0,150(3)	0,401(3)

Ln	Кристалографічні характеристики			
	Періоди кристалічної гратки, нм	Незалежні відбиття	Загальний ізотропний В-фактор, 10^{-2} нм^2	Фактор недостовірності, R_w
La	$a = 0,5810(1), c = 2,0723(5)$	129	1,72(7)	0,069
Pr	$a = 0,5803(1), c = 2,0401(6)$	127	1,93(5)	0,060
Nd	$a = 0,57967(8), c = 2,0290(3)$	115	1,95(6)	0,061
Sm	$a = 0,57837(7), c = 2,0103(3)$	127	0,70(3)	0,043
Eu	$a = 0,57823(8), c = 2,0013(3)$	126	1,22(4)	0,048
Gd	$a = 0,5776(1), c = 1,9941(6)$	127	0,39(3)	0,053

ScO₆ з'єднані тільки вершинами, причому кожний октаедр ScO₆ має п'ять спільних вершин з суміжними октаедрами одного й того самого блока. В напрямі діагоналі площини XY сусідні блоки зміщені один відносно іншого на половину ребра перовськітового куба і чергуються один з одним (див. рис. 2).

Безпосередній зв'язок між октаедрами ScO₆ сусідніх перовськітоподібних блоків у ШПС BaLn₂Sc₂O₇ відсутній. Блоки розділені шаром поліедрів MeO₉ і утримуються разом за допомогою зв'язків –O–Me–O–. З дев'яти атомів кисню поліедра MeO₉ вісім (чотири O(2), два O(3), один O(4) та один O(5)) належать до того самого блока, що й атоми Me, а один атом кисню (O(2)) належить до сусіднього блока (див. рис. 3), причому довжина цього міжблочного зв'язку Me–O(2) (0,231(2)–0,207(1) нм найменша серед усіх зв'язків поліедра MeO₉ (див. табл. 2) і наближається до мінімально відомих відстаней Ln–O. Останній факт вказує на неможливість знаходження значно більших, ніж РЗЕ, атомів барію в позиції 8j між перовськітоподібними блоками та на їх локалізацію лише в позиції 4f у великих внутрішньоблочних пустотах перовськітоподібного блока. В цій позиції координаційне число атомів барію дорівнює 12, а їх координаційний поліедр є деформованим кубооктаедром BaO₁₂.

Таблиця 2. Основні міжатомні відстані в кристалічних структурах BaLn₂Sc₂O₇, нм

Ln	Ba–2O(1)	Ba–2O(5)	Ba–4O(3)	Ba–2O(4)	Ba–2O(1)	Ln–O(2)*	Ln–O(5)	Ln–O(4)
La	0,257(2)	0,301(2)	0,293(3)	0,323(1)	0,327(3)	0,231(2)	0,252(3)	0,255(2)
Pr	0,263(1)	0,289(3)	0,298(3)	0,329(2)	0,321(1)	0,221(2)	0,256(2)	0,250(3)
Nd	0,269(1)	0,279(2)	0,302(2)	0,340(3)	0,315(1)	0,213(2)	0,259(2)	0,250(3)
Sm	0,280(1)	0,270(1)	0,301(1)	0,357(1)	0,300(1)	0,213(3)	0,264(3)	0,241(2)
Eu	0,281(1)	0,280(2)	0,306(3)	0,362(2)	0,298(1)	0,214(3)	0,253(2)	0,239(2)
Gd	0,283(1)	0,274(1)	0,300(2)	0,370(3)	0,297(2)	0,207(1)	0,256(1)	0,233(2)
Ln	Ln–2O(2)	Ln–2O(3)	Ln–2O(2)	Sc–O(4)	Sc–2O(3)	Sc–O(1)	Sc–O(5)	Sc–O(2)
La	0,249(3)	0,268(2)	0,345(3)	0,209(3)	0,206(3)	0,207(3)	0,208(3)	0,240(2)
Pr	0,253(1)	0,261(3)	0,341(1)	0,192(4)	0,206(2)	0,208(1)	0,224(4)	0,237(2)
Nd	0,252(1)	0,258(2)	0,341(1)	0,203(2)	0,205(2)	0,213(2)	0,214(2)	0,230(2)
Sm	0,250(2)	0,256(3)	0,340(2)	0,213(2)	0,205(1)	0,210(1)	0,211(2)	0,225(3)
Eu	0,247(3)	0,252(2)	0,341(1)	0,214(1)	0,205(2)	0,211(1)	0,211(2)	0,221(2)
Gd	0,253(2)	0,256(3)	0,336(2)	0,211(2)	0,205(1)	0,216(2)	0,215(2)	0,217(3)

* Міжблочна відстань (O(2) — атом кисню октаедра ScO₆ із сусіднього перовськітоподібного блока).

Таблиця 3. Середні міжатомні відстані та ступінь деформації поліедрів MeO_n (Δ) у кристалічній структурі BaLn₂Sc₂O₇

Ln	Поліедр					
	BaO ₁₂		LnO ₉		ScO ₆	
	Середня відстань Ba–O, нм	Δ · 10 ⁴	Середня відстань Ln–O, нм	Δ · 10 ⁴	Середня відстань Sc–O, нм	Δ · 10 ⁴
La	0,299	60	0,274	208	0,213	34
Pr	0,300	53	0,271	209	0,212	46
Nd	0,301	59	0,269	227	0,212	19
Sm	0,302	83	0,268	227	0,212	10
Eu	0,306	80	0,265	249	0,211	7
Gd	0,304	103	0,265	237	0,211	7

Примітка. Розрахунок ступеня деформації октаедрів MeO_n у кристалічній структурі BaLn₂Sc₂O₇ проведено за формулою: $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$ (R_i — відстань Me–O, \bar{R} — середня відстань Me–O, n — координаційне число) [8].

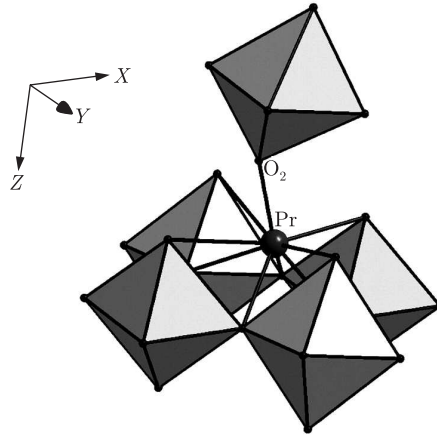


Рис. 3. Будова міжблочної границі в шаруватій перовськітоподібній структурі $\text{BaPr}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $P4_2/mnm$)

Аналіз заселення кристалографічних позицій 4f й 8j атомами барію та РЗЕ у ШПС скандатів $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ проведений нами також шляхом розрахунку величини сум валентностей зв'язків (СВЗ) цих атомів у поліедрах MeO_9 та MeO_{12} . Валентність зв'язку (s) визначали за формулою [9]:

$$s = \exp\left(\frac{R_0 - R}{B}\right),$$

де R_0 — табульована величина довжини одновалентного зв'язку, нм; R — експериментальна величина довжини зв'язку, нм, а B — табульована величина дисперсії довжин зв'язку, яку використовували при знаходженні R_0 , дорівнює 0,037 нм. Суми валентностей зв'язків (СВЗ) розраховували, підсумовуючи значення валентності всіх зв'язків: $\sum s \cdot n$, де n — кількість зв'язків даного типу. Розраховані величини СВЗ для атомів барію і РЗЕ у поліедрах MeO_{12} (позиція 4f) та MeO_9 (позиція 8j) показані в табл. 4. Як видно з даних таблиці, на відміну від наведеного розташування атомів барію в позиції 4f, а атомів РЗЕ у позиції 8j, величини СВЗ атомів барію та РЗЕ у гіпотетичних поліедрах BaO_9 й LnO_{12} значно відрізняються від їх хімічних валентностей.

Отже, на підставі цих даних можна стверджувати про повністю упорядкований характер розподілу атомів барію та РЗЕ у ШПС $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із локалізацією атомів барію лише у вну-

Таблиця 4. Розраховані величини сум валентностей зв'язків для атомів барію та РЗЕ у поліедрах MeO_n ШПС $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$

Ln	R_0 , нм	СВЗ			
		Позиція 4f (поліедр)		Позиція 8j (поліедр)	
		BaO_{12}	LnO_{12}	BaO_9	LnO_9
La	0,2172	2,20	1,62	3,88	2,86
Pr	0,2138	2,08	1,40	4,21	2,83
Nd	0,2105	2,02	1,33	4,57	2,81
Sm	0,2088	2,06	1,21	4,78	2,81
Eu	0,2074	1,83	1,04	5,12	2,89
Gd	0,2065	1,98	1,09	5,24	2,89

Примітка. Для зв'язку $\text{Ba}-\text{O}$ величина $R_0 = 0,2285$ нм [9].

трішньоблочних пустотах перовськітоподібного блока, а атомів РЗЕ — лише у поліедрах LnO_9 . Аналогічний розподіл атомів барію й РЗЕ має місце і в двошарових $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ [7] й $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ [10] та зумовлений, очевидно, прагненням відносно менших атомів РЗЕ заселяти менші за розміром поліедри MeO_9 .

Порівняння міжатомних відстаней $\text{Me}-\text{O}$ і ступеня деформації (Δ) поліедрів MeO_n у кристалічній структурі $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Gd}$) (див. табл. 3) показало різний характер їх залежності від розміру атома РЗЕ. Так, розміри найбільш деформованих у ШПС поліедрів LnO_9 очікувано зменшуються із зменшенням іонного радіуса РЗЕ, а ступені їх деформації при цьому збільшуються. Слід зазначити, що з дев'яти атомів кисню поліедра LnO_9 два атоми $\text{O}(2)$ розташовані на значно більших відстанях (0,336(2)–0,345(3) нм (див. табл. 2)) від атома РЗЕ, ніж решта, тому (з урахуванням наявності одного дуже короткого міжблочного зв'язку $\text{Ln}-\text{O}(2)$) координаційне число атомів РЗЕ можна розглядати як $1 + 6 + 2$.

Внутрішньоблочні кубооктаедри BaO_{12} значно меншою мірою деформовані, ніж зовнішньоблочні поліедри LnO_9 , які “зшивають” сусідні перовськітоподібні блоки. Як ступінь деформації поліедрів BaO_{12} , так і середня відстань $\text{Ba}-\text{O}$ збільшуються із зростанням порядкового номера РЗЕ, причому основний внесок у зростання $(\text{Ba}-\text{O})_{\text{сер.}}$ зумовлює збільшення відстаней $\text{Ba}-2\text{O}(4)$. Ці відстані зростають настільки (майже на 0,05 нм від La до Gd), що для кінцевих членів ряду шаруватих скандатів $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ координаційне число атомів барію можна інтерпретувати як 10 ± 2 .

Зі зменшенням розміру атома РЗЕ ступінь деформації октаедрів ScO_6 зменшується в кілька разів, причому зменшення ступеня деформації найбільшою мірою зумовлене скороченням найдовшої аксіальної відстані $\text{Sc}-\text{O}(2)$, яка є продовженням міжблочної відстані $\text{Ln}-\text{O}(2)$ (див. табл. 3). Однак, як середня довжина зв'язків $\text{Sc}-\text{O}$, так і ступінь деформації октаедрів ScO_6 у ШПС усіх сполук $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ більші відповідних значень у тривимірних перовськітах LnScO_3 [6]. Слід відзначити, що в рядах синтезованих нами скандатів $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ та відомих двошарових феритів $\text{BaLn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ [11] границя морфотропного переходу ШПС не залежить від типу атомів В — позиції ШПС, а сам перехід відбувається в обох випадках при $\text{Ln}=\text{Tb}$. Це вказує на те, що дестабілізація ШПС у ряду сполук типу $\text{BaLn}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$ зумовлена особливостями будови міжблочного шару поліедрів LnO_9 .

Таким чином, зафіксовані зміни в будові ШПС у ряду скандатів $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Gd}$) дають підстави для припущення, що одними з основних причин морфотропного переходу ШПС скандатів $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ при $\text{Ln}=\text{Tb}$ є руйнування міжблочної “зшивки” з шару поліедрів LnO_9 внаслідок зростання їх деформованості та зменшення міжблочної відстані $\text{Ln}-\text{O}$, яке наближає двовимірну будову ШПС до тривимірної, термодинамічно значно стабільнішої структури перовськіту. Зазначене припущення підтверджується утворенням фази на основі LnScO_3 зі структурою типу перовськіту в зразках валового складу $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ з $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$.

1. Александров К. С., Безносиков Б. В. Перовскиты. Настоящее и будущее. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 231 с.
2. Kim I.-S., Kawaji H., Itoh M., Nakamura T. Structural and dielectric studies on the new series of layered compounds, strontium lanthanum scandium oxides // Mater. Res. Bull. – 1992. – **27**, No 10. – P. 1193–1203.
3. Patel R., Simon C., Weller M. T. LnSrScO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ and Sm) systems and structure correlations for A_2BO_4 (K_2NiF_4) structure types // J. Solid. State Chem. – 2007. – **180**, No 1. – P. 349–359.
4. Марків В. Я., Белявіна Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. II Міжнар. конф. “КФМ 97”. – Львів, 1997. – С. 260–261.

5. *Леонов А. П., Стефанович С. Ю.* Развитие метода ГВГ для выявления и изучения нецентросимметричных фаз на поликристаллических образцах // Получение и применение сегнетоматериалов в народном хозяйстве. – Москва: Изд-во МДНТП, 1984. – С. 21–36.
6. *Liferovich R. P., Mitchell R. H.* A structural study of ternary lanthanide orthoscamdate perovskites // J. Solid. State Chem. – 2004. – **177**. – P. 2188–2197.
7. *Caldes M., Michel C., Rouillon T. et al.* Novel indates $\text{Ln}_2\text{BaLn}_2\text{O}_7$, $n = 2$ members of Ruddlesden – Popper family (Ln = La, Nd) // J. Mater. Chemistry. – 2002. – **12**, No 3. – P. 473–476.
8. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halogenides // Acta Crystal. – 1976. – A32, No 5. – P. 751–767.
9. *Brown I. D., Altermatt D.* Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database // Ibid. – 1985. – B41, No 4. – P. 244–247.
10. *Samaras D., Collomb A., Joubert J. C.* Determination des structures de deux ferrites mixtes nouveaux de formule $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ // J. Solid State Chem. – 1973. – **7**, No 3. – P. 337–348.
11. *Joubert J. C., Samaras D., Collomb A. et al.* Sur quelques nouveaux oxydes mixtes de formule $\text{BaLn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrLn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ // Mater. Res. Bull. – 1971. – **6**, No 5. – P. 341–344.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 03.09.2008

Yu. O. Titov, N. M. Belyavina, V. Ya. Markiv, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanik, Ya. A. Krayevska, V. P. Yaschuk, V. V. Chumak**

Synthesis and crystal structure of $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$

The scandates $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) have been synthesized, and their crystal layer perovskite-like structures (LPS) are determined by X-ray powder diffraction. The peculiarities of two-slab LPS of $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (Ln = La–Gd) have been analyzed, and the factors that promote the morphotropic transition of LPS have been discovered.