

УДК 546.43'65'631

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1\(58\).4](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1(58).4)Мар'яна ТИМОШЕНКО<sup>1</sup>, пров. інженер

ORCID ID: 0000-0003-3578-4979

e-mail: 26may@i.ua

Юрій ТІТОВ<sup>1</sup>, д-р хім. наук, ст. наук. співроб.

ORCID ID: 0000-0001-9900-3751

e-mail: yurii.titov@knu.ua

Надія БІЛЯВИНА<sup>1</sup>, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб.

ORCID ID: 0000-0001-7371-3608

e-mail: olesya.nakonechna@knu.ua

Микола СЛОБОДЯНИК<sup>1</sup>, д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України

ORCID ID: 0000-0003-2684-9806

e-mail: mykola.slobodyanik@knu.ua

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, УкраїнаІЗОВАЛЕНТНЕ ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ ЛАНТАНУ У СКАНДАТІ  $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ 

**Вступ.** Дослідження впливу ізоморфного заміщення атомів на структуру й особливості оксидних сполук є одним із головних завдань сучасного матеріалознавства. Винятковий інтерес становлять представники сімейства сполук типу  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  (зокрема скандати  $\text{A}^n\text{Ln}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ) із шаруватою перовськітоподібною структурою, які володіють низкою практично важливих властивостей.

Цю роботу присвячено вивченню можливості заміщення атомів La меншими атомами Dy у двошаровій перовськітоподібній структурі  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  і його впливу на кристалографічні особливості синтезованих скандатів  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ .

**Методи.** У роботі використано метод синтезу нових фаз термообробленням співкристалізованих солей, а також методи порошкової рентгенівської дифракції і генерації другої оптичної гармоніки отриманими фазами.

**Результати.** Визначено межі ізовалентного заміщення атомів лантану ( $0 \leq x \leq 1,0$ ) і кристалографічні параметри синтезованих фаз  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  із двошаровою структурою. Індексуювання дифрактограм термооброблених зразків  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1,0$ ) засвідчило їхню належність до тетрагональної сингонії. Систематика погасань відбиттів і результати тесту на генерацію сигналу другої оптичної гармоніки лазерного випромінювання показали належність їхньої кристалічної структури до центросиметричної просторової групи  $P4_2/mpt$ . Характер фазових співвідношень у системі  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  і тип концентраційних залежностей параметрів тетрагональних елементарних комірок фаз  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  із двошаровою структурою свідчать, що за природою зазначені фази є обмеженим рядом твердих розчинів. Визначено найбільш вірогідний механізм руйнації шаруватой перовськітоподібної структури у зразках  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  з  $x > 1$  і проведено порівняльне зіставлення стабільності шаруватой структури скандатів  $\text{A}^n\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $\text{A}^n = \text{Ba}, \text{Sr}$ ).

**Висновки.** Одержані результати свідчать про можливість достатньо значного ізоморфного заміщення атомів РЗЕ у шаруватій перовськітоподібній структурі скандатів  $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ , можуть надалі бути використані для регулювання їхніх властивостей і становлять безсумнівний інтерес для розв'язання задачі цілеспрямованого пошуку нових сполук  $\text{MeLn}_n\text{B}^m\text{O}_{3n+1}$  із цим типом структури.

**Ключові слова:** сполуки  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ -типу, шарувата перовськітоподібна структура, ізоморфізм, тверді розчини, рентгенівська порошкова дифрактометрія.

**Вступ**

**Актуальність дослідження.** Підвищений інтерес до гомологічного ряду сполук типу  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) обумовлений наявністю у них комплексу цінних електрофізичних, каталітичних, іонообмінних і люмінесцентних властивостей (Ding et al., 2021; Xiao et al., 2020; Nirala, Yadav, Upadhyay, 2020; Schaak, Mallouk, 2002; Kamimura, Yamada, Xu, 2012; Shimizu et al., 2005; Gilev, Kiselev, Cherepanov, 2018; Xu et al., 2020; Huan et al., 2019; Wang et al., 2021; Xu et al., 2014; Han et al., 2021; Kim, Nakamura, Itoh, 1993).

Зокрема, авторами роботи (Kim, Nakamura, Itoh, 1993) при дослідженні впливу вологості на резистивні параметри кераміки на основі одно- ( $n = 1$ ) і двошарових ( $n = 2$ ) скандатів  $\text{A}_{n+1}\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$  було показано, що ці матеріали за чутливістю і швидкодією не поступаються вже існуючим керамічним датчикам вологості.

Одним із можливих шляхів збільшення кількості представників гомологічного ряду  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  є ізоморфне заміщення атомів у різних кристалографічних позиціях їх ШПС. У роботах (Titov et al., 2021; Тітов та ін., 2019) детально досліджено ізоморфне заміщення атомів А-позиції у двошаровій ШПС Sr-вмісних скандатів  $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ . Проте для Ba-вмісних скандатів  $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  такі дослідження досі не проводились.

**Мета** пропонованої роботи – дослідження можливості й умов ізовалентного заміщення атомів La у двошаровій ШПС  $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  за типом  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ .

**Методи**

Скандати  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  одержували шляхом спільної кристалізації (випарювання при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів ацетату Ba та нітратів РЗЕ і Sc із співвідношенням Ba : La : Dy : Sc = 1 : 2 – x : x : 2 з наступним термообробленням одержаного продукту на газовому пальнику для видалення оксидів нітрогену. Отриманий продукт пресували в диски й піддавали багатостадійній термообробці при 1570 K (з перетиранням і перепресуванням зразків після кожної стадії термообробки) до досягнення сталого фазового складу. Як вихідні реактиви використовували ацетат Ba, нітрати РЗЕ і Sc марок "х. ч".

Рентгенівські дифракційні спектри полікристалічних зразків записано на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 у дискретному режимі (крок сканування  $0,02^\circ$ , експозиція в точці  $5\text{ с}$ , інтервал кутів  $2\theta = 20\text{--}75^\circ$ ) на мідному фільтрованому (дуговий графітовий монохроматор перед лічильником)  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванні. Оброблення дифракційних спектрів (фазовий аналіз, розрахунок і уточнення параметрів кристалічної ґратки) виконане з використанням апаратно-програмного комплексу за описанням у роботі (Dashevskiy et al., 2017).

© Тимошенко Мар'яна, Тітов Юрій, Білявина Надія, Слободяник Микола, 2023

Вимірювання інтенсивності сигналу генерації другої гармоніки  $I_{2\omega}$  лазерного випромінювання порошками  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  проведено за методикою (Kurtz, Perry, 1968) з використанням ІАГ : Nd-лазера ( $\lambda_{\omega} = 1,064$  мкм і  $\lambda_{2\omega} = 0,532$  мкм).

### Результати

Рентгенофазовий аналіз термооброблених зразків валового складу  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  показав існування двох типів фазових областей: з  $0 < x \leq 1,0$  та  $x > 1$ . Набір відбиттів на дифрактограмах фаз  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  з  $0 < x \leq 1,0$  (рис. 1) аналогічний такому на дифрактограмах незаміщеного скандату  $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  із ШПС (Тітов та ін., 2009) і добре індексується в тетрагональній сингонії (табл. 1, 2). Характер зміни параметрів та об'ємів елементарних комірок фаз із ШПС складу  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  від ступеня заміщення атомів La (рис. 2) відповідає закону Вегарда, що дає підставу розглядати їх як обмежений ряд твердих розчинів із ШПС. Зразки валового складу  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  з  $x > 1$  неодноразово й містять (крім фази із ШПС) додаткові фази, основною з яких є фаза зі структурою типу перовськіту, найбільш інтенсивні відбиття

якої задовільно індексуються в кубічній сингонії з  $a = 0,408$  нм.

Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах фаз  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  з ШПС (присутні відбиття з  $hkl$ ,  $hk0$  – будь-якими,  $0kl$  із  $k + l = 2n$ ,  $0k0$  із  $k = 2n$ ,  $00l$  із  $l = 2n$ ) відповідає центросиметричній просторовій групі  $P4_2/mnm$  і двом нецентросиметричним просторовим групам  $P4_2nm$  та  $P4n2$ . Вибір просторової групи для  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  був здійснений на підставі вимірів їхніх нелінійно-оптичних характеристик. Тест на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання полікристалічними зразками показав, що відносна інтенсивність сигналу  $I_{2\omega}$  для  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  із ШПС не перевищує 0,01  $I_{2\omega}$  для  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  із нецентросиметричною ШПС. Така дуже низька інтенсивність сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання дозволяє однозначно віднести ШПС фаз  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  з  $0 < x \leq 1,0$  до центросиметричної просторової групи  $P4_2/mnm$ , яка притаманна й незаміщеному  $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  (Тітов та ін., 2009).

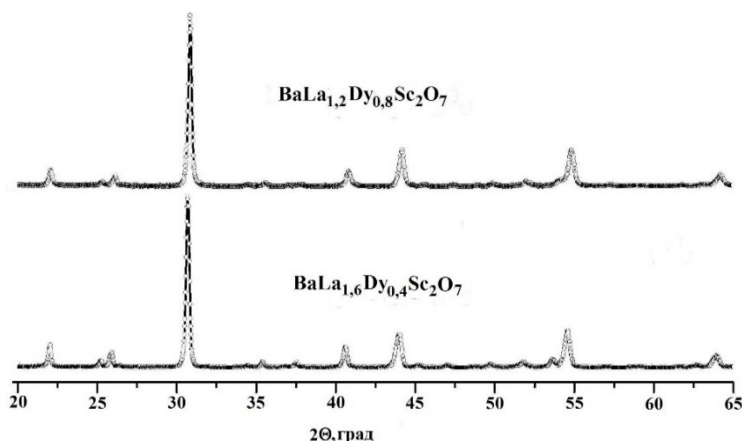


Рис. 1. Фрагменти дифрактограм фаз  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $\text{CuK}\alpha$  випромінювання)

Таблиця 1

| Фрагмент результатів індексування дифрактограми $\text{BaLaDySc}_2\text{O}_7$ |         |                              |                          |                           |       |         |                              |                          |                           |
|-------------------------------------------------------------------------------|---------|------------------------------|--------------------------|---------------------------|-------|---------|------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| $hkl$                                                                         | $I/I_0$ | $d_{\text{експ}}, \text{нм}$ | $10^4/d^2_{\text{експ}}$ | $10^4/d^2_{\text{розра}}$ | $hkl$ | $I/I_0$ | $d_{\text{експ}}, \text{нм}$ | $10^4/d^2_{\text{експ}}$ | $10^4/d^2_{\text{розра}}$ |
| 013                                                                           | 6       | 4,411                        | 514                      | 513                       | 00,10 | 80      | 2,0411                       | 2400                     | 2401                      |
| 111                                                                           | 76      | 4,015                        | 620                      | 619                       | 031   | 17      | 1,9236                       | 2703                     | 2701                      |
| 113                                                                           | 28      | 3,509                        | 812                      | 811                       | 028   | 13      | 1,9140                       | 2730                     | 2726                      |
| 006                                                                           | 56      | 3,399                        | 866                      | 864                       | 130   | 21      | 1,8330                       | 2976                     | 2975                      |
| 015                                                                           | 16      | 3,341                        | 896                      | 897                       | 033   | 4       | 1,8604                       | 2889                     | 2893                      |
| 020                                                                           | 1000    | 2,8938                       | 1194                     | 1190                      | 131   | 10      | 1,8261                       | 2999                     | 2999                      |
| 115                                                                           |         |                              |                          | 1195                      | 133   | 10      | 1,7699                       | 3192                     | 3191                      |
| 120                                                                           | 14      | 2,5996                       | 1480                     | 1487                      | 226   | 26      | 1,7566                       | 3241                     | 3244                      |
| 024                                                                           | 65      | 2,5149                       | 1581                     | 1574                      | 035   | 15      | 1,7464                       | 3279                     | 3277                      |
| 123                                                                           | 9       | 2,4225                       | 1704                     | 1703                      | 11,11 | 43      | 1,6899                       | 3502                     | 3500                      |
| 117                                                                           | 2       | 2,3738                       | 1775                     | 1771                      | 135   | 222     | 1,6717                       | 3578                     | 3575                      |
| 026                                                                           | 103     | 2,2074                       | 2052                     | 2054                      | 02,10 | 120     | 1,6687                       | 3591                     | 3590                      |
| 126                                                                           | 11      | 2,0619                       | 2352                     | 2351                      | 235   | 16      | 1,4959                       | 4469                     | 4467                      |
| 220                                                                           | 190     | 2,0495                       | 2381                     | 2380                      | 040   | 45      | 1,4495                       | 4760                     | 4760                      |

Таблиця 2

Кристаллографічні дані для  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  (пр. гр.  $P4_2/mnm$  (136))

| $x$                       | Параметри кристалічної ґратки, нм | $x$ | Параметри кристалічної ґратки, нм |
|---------------------------|-----------------------------------|-----|-----------------------------------|
| 0<br>(Тітов та ін., 2009) | $a = 0,5810(1)$ , $c = 2,0723(5)$ | 0,6 | $a = 0,5811(1)$ , $c = 2,0549(6)$ |
| 0,2                       | $a = 0,5808(4)$ , $c = 2,0684(9)$ | 0,8 | $a = 0,5804(2)$ , $c = 2,0477(7)$ |
| 0,4                       | $a = 0,5817(1)$ , $c = 2,0640(4)$ | 1,0 | $a = 0,5798(2)$ , $c = 2,0410(1)$ |
| 0,5                       | $a = 0,5811(1)$ , $c = 2,0606(5)$ | –   | –                                 |

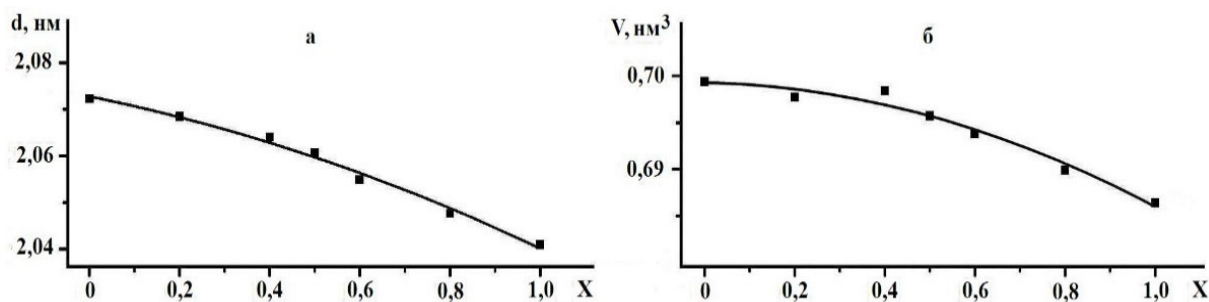


Рис. 2. Залежності параметра с (а) та об'єму (б) елементарних комірок фаз із ШПС складу  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  від ступеня заміщення атомів лантану (значення x)

### Дискусія і висновки

Поява фази зі структурою перовського у зразках  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  з  $x > 1$  дає підстави для обґрунтованого припущення, що механізм руйнування ШПС при перевищенні межі ізовалентного заміщення атомів лантану включає з'єднання суміжних двошарових двовимірних перовськітоподібних блоків з октаєдрів  $\text{BO}_6$ , унаслідок чого відбувається утворення тривимірної оксигеноктаєдричної структури типу перовського.

Зіставлення меж ізовалентного заміщення атомів лантану на атоми диспрозю у ШПС  $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) показало, що область існування фаз із ШПС у дослідженій в цій роботі системі  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $0 < x \leq 1,0$ ) суттєво менша за таку в системі  $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $0 < x \leq 1,6$ ) (Тітов та ін., 2019). Величина ізоморфної ємності є одним із факторів, на підставі яких можна робити припущення про стабільність структури, тому це дає підставу для висновку про суттєво меншу стабільність ШПС  $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  порівняно із ШПС  $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ .

Причиною меншої стабільності (значно меншої ізоморфної ємності) ШПС  $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  порівняно із ШПС  $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  є, очевидно, відмінності в характері розподілу атомів в А-позиції їхніх ШПС. Згідно із (Тітов та ін., 2009), у ШПС  $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  має місце "жорсткий", повністю упорядкований розподіл атомів La тільки на межі перовськітоподібних блоків у поліедрах  $\text{LaO}_9$ , а великих атомів Ba – лише в поліедрах  $\text{BaO}_{12}$  усередині блоків. Водночас ШПС  $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  значно більш "гнучкіша" й допускає розташування атомів Sr як на межі двошарових перовськітоподібних блоків, так і в кубооктаєдричних порожнинах блоків (Тітов та ін., 2019).

Отже, методами рентгенографії (рентгенофазовий аналіз, аналіз залежностей (а, с,  $V_{\text{ел. ком.}} = f(\text{складу})$ ) встановлено можливість і визначено умови ізовалентного заміщення атомів La у ШПС  $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  за типом  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1,0$ ), а також з'ясовано кристаліграфічні параметри і природу синтезованих фаз і зв'язок розмірів області існування твердих розчинів на основі  $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) з особливостями будови їхніх ШПС.

**Внесок авторів:** Мар'яна Тимошенко – аналіз джерел, збирання емпіричних даних та їхня валідація; Юрій Тітов – концептуалізація, написання – оригінальна чернетка; Надія Білявіна – формальний аналіз, програмне забезпечення; Микола Слободяник – методологія, написання – перегляд і редагування.

### Список використаних джерел

Тітов, Ю. О., Білявіна, Н. М., Марків, В. Я., Слободяник, М. С., Краєвська, Я. А., Яшук, В. П., Чумак, В. В. (2009). Синтез та кристалічна структура  $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ . *Доповіді НАН України*, 5, 172–178.  
Тітов, Ю. О., Білявіна, Н. М., Слободяник, М. С., Чумак, В. В., Наконечна, О. І. (2019). Синтез та кристалічна структура ізовалентнозаміщених шаруватих скандатів  $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ . *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 6, 228–235. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-228-235>

- Dashevskiy, M., Boshko, O., Nakonechna, O. & Belyavina, N. (2017). Phase Transformations in Equiatomic Y–Cu Powder Mixture at Mechanical Milling. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 39(4), 541–552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.054>
- 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. of Physics: Materials*, 4(2), 022002. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2515-7639/abe392/pdf>
- Gilev, A. R., Kiselev, E. A. & Cherepanov, V. A. (2018). Oxygen transport phenomena in  $(\text{La}, \text{Sr})_2(\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}_4$  materials. *J. Mater. Chem. A*, 6, 5304–12. <https://doi.org/10.1039/C7TA07162K>
- Han, N., Guo, X., Cheng, J., Liu, P., Zhang, S., Huang, S., Rowles, M. R., Fransaer, J., & Liu, S. (2021). Inhibiting *in situ* phase transition in Ruddlesden-Popper perovskite via tailoring bond hybridization and its application in oxygen permeation. *Matter*, 4(5), 1720–1734. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.02.01>
- Huan, Y., Chen, S., Zeng, R., Wei, T., Dong, D., Hu, X. & Huang, Y. (2019). Intrinsic effects of Ruddlesden-Popper-based bifunctional catalysts for high-temperature oxygen reduction and evolution. *Adv. Energy Mater.*, 9(29), 1901573. <https://doi.org/10.1002/aenm.201901573>
- 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(9), 091113. <https://doi.org/10.1063/1.4749807>
- Kim, I. S., Nakamura, T. & Itoh, M. J. (1993). Humidity Sensing Effects of the Layered Oxides  $\text{SrO}(\text{LaScO}_3)_n$  ( $n = 1, 2, \infty$ ). *Ceram. Soc. Jap.*, 101(7), 800–803. <https://doi.org/10.2109/jcersj.101.800>
- Kurtz, S. K. & Perry, T. T. (1968). A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials. *J. Appl. Phys.*, 39(8), 3798–3713. <https://doi.org/10.1063/1.1656857>
- Nirala, G., Yadav, D. & Upadhyay, S. (2020). Ruddlesden-Popper phase  $\text{A}_2\text{BO}_4$  oxides: Recent studies on structure, electrical, dielectric and optical properties. *J. Advanced Ceramics*, 9(2), 129–148. <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0365-x>
- Schaak, R. E. & Mallouk, T. E. (2002). Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions *Chem. Mater.*, 5(4), 1455–1471. <https://doi.org/10.1021/cm010689m>
- 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(20), 5161–5166. <https://doi.org/10.1021/cm050982c>
- Titov, Y. O., Belyavina, N. M., Slobodyanik, M. S., Nakonechna, O. I. & Strutynska, N. Y. (2021). 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. *French-Ukrainian J. Chem.*, 9(1), 44–50. <https://doi.org/10.17721/fujcV9I1P44-50>
- Wang, Z., Huang, H., Gang Li, G., Yan, X., Yu, Z., Wang, K. & Wu, Y. (2021). Advances in engineering perovskite oxides for photochemical and photoelectrochemical water splitting. *Applied Physics Reviews*, 8(2), 021320. <https://doi.org/10.1063/5.0039197>
- 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(8), 9208–9221. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02301>
- Xu, N., Takei, T., Miura, A. & Kumada, N. (2014). Photocatalytic Activities of Layered Niobate Perovskite ( $\text{A}^{\text{A}}\text{A}_{n-1}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ , A: Ca, La) with Substitution of Ti and W for Nb. *J. Ion Exchange*, 25(4), 242–247. <https://doi.org/10.5182/jaie.25.242>
- Xu, X., Pan, Y., Zhong, Y., Ran, R. & Shao, Z. (2020). Ruddlesden-Popper perovskites in electrocatalysis. *Mater. Horiz.*, 7(10), 2519–2565. <https://doi.org/10.1039/D0MH00477D>

### References

- Dashevskiy, M., Boshko, O., Nakonechna, O. & Belyavina, N. (2017). Phase Transformations in Equiatomic Y–Cu Powder Mixture at Mechanical Milling. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 39(4), 541–552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.054>
- 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. of Physics: Materials*, 4(2), 022002. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2515-7639/abe392/pdf>

Gilev, A. R., Kiselev, E. A. & Cherepanov, V. A. (2018). Oxygen transport phenomena in  $(\text{La}, \text{Sr})_2(\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}_4$  materials. *J. Mater. Chem. A*, 6, 5304–12. <https://doi.org/10.1039/C7TA07162K>

Han, N., Guo, X., Cheng, J., Liu, P., Zhang, S., Huang, S., Rowles, M. R., Fransær, J., & Liu, S. (2021). Inhibiting *in situ* phase transition in Ruddlesden-Popper perovskite via tailoring bond hybridization and its application in oxygen permeation. *Matter*, 4(5), 1720–1734. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.02.01>

Huan, Y., Chen, S., Zeng, R., Wei, T., Dong, D., Hu, X. & Huang, Y. (2019). Intrinsic effects of Ruddlesden-Popper-based bifunctional catalysts for high-temperature oxygen reduction and evolution. *Adv. Energy Mater.*, 9(29), 1901573. <https://doi.org/10.1002/aenm.201901573>

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(9), 091113. <https://doi.org/10.1063/1.4749807>

Kim, I. S., Nakamura, T. & Itoh, M. J. (1993). Humidity Sensing Effects of the Layered Oxides  $\text{SrO}(\text{LaScO}_3)_n$  ( $n = 1, 2, \infty$ ). *Ceram. Soc. Jap.*, 101(7), 800–803. <https://doi.org/10.2109/jcersj.101.800>

Kurtz, S. K. & Perry, T. T. (1968). A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials. *J. Appl. Phys.*, 39(8), 3798–3713. <https://doi.org/10.1063/1.1656857>

Nirala, G., Yadav, D. & Upadhyay, S. (2020). Ruddlesden-Popper phase  $\text{A}_2\text{BO}_4$  oxides: Recent studies on structure, electrical, dielectric and optical properties. *J. Advanced Ceramics*, 9(2), 129–148. <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0365-x>

Schaak, R. E. & Mallouk, T. E. (2002). Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions. *Chem. Mater.*, 5(4), 1455–1471. <https://doi.org/10.1021/cm010689m>

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(20), 5161–5166. <https://doi.org/10.1021/cm050982c>

Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Slobodyanik, M. S., Chumak, V. V. & Nakonechna O. I. (2019). Synthesis and crystal structure of isovalently substituted slab  $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  scandates. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 6, 228–235 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-228-235>

Titov, Y. O., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S., Krayevska, Ya. A., Yaschuk, V. P. & Chumak, V. V. (2009). Synthesis and crystal structure of  $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ . *Dopov. Nac. acad. nauk Ukr.*, 5, 172–178 [in Ukrainian].

Titov, Y. O., Belyavina, N. M., Slobodyanik, M. S., Nakonechna, O. I. & Strutynska, N. Y. (2021). 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. *French-Ukrainian J. Chem.*, 9(1), 44–50. <https://doi.org/10.17721/fujcV9I1P44-50>

Wang, Z., Huang, H., Gang Li, G., Yan, X., Yu, Z., Wang, K. & Wu, Y. (2021). Advances in engineering perovskite oxides for photochemical and photoelectrochemical water splitting. *Applied Physics Reviews*, 8(2), 021320. <https://doi.org/10.1063/5.0039197>

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(8), 9208–9221. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02301>

Xu, N., Takei, T., Miura, A. & Kumada, N. (2014). Photocatalytic Activities of Layered Niobate Perovskite ( $\text{A}'\text{A}_{n-1}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ , A': Ca, La) with Substitution of Ti and W for Nb. *J. Ion Exchange*, 25(4), 242–247. <https://doi.org/10.5182/jaie.25.242>

Xu, X., Pan, Y., Zhong, Y., Ran, R. & Shao, Z. (2020). Ruddlesden-Popper perovskites in electrocatalysis. *Mater. Horiz.*, 7(10), 2519–2565. <https://doi.org/10.1039/D0MH00477D>

Отримано редакцією журналу / Received: 15.05.23

Прорецензовано / Revised: 12.06.23

Схвалено до друку / Accepted: 16.06.23

Mariana TYMOSHENKO<sup>1</sup>, Leading Engineer

ORCID ID: 0000-0003-3578-4979

e-mail: 26may@i.ua

Yuri TITOV<sup>1</sup>, DSc (Chem.), Senior Researcher

ORCID ID: 0000-0001-9900-3751

e-mail: yurii.titov@knu.ua

Nadezhda BELYAVINA<sup>1</sup>, PhD (Phys.), Senior Researcher

ORCID ID: 0000-0001-7371-3608

e-mail: olesya.nakonechna@knu.ua

Mykola SLOBODYANIK<sup>1</sup>, DSc (Chem.), Prof., Corresponding Member of NAS of Ukraine

ORCID ID: 0000-0003-2684-9806

e-mail: mykola.slobodyanik@knu.ua

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, UkraineISOVALENT SUBSTITUTION OF LANTHANUM ATOMS IN  $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  SCANDATE

**Background.** Exploring the effect of isomorphous substitution of atoms on structure and features of oxide compounds is one of the main tasks of modern materials science. Of particular interest are representatives of compounds  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  family (in particular,  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  scandates) with slab perovskite-like structure, which possess a number of practically important properties. This work is devoted to study the possibility of La atoms by smaller Dy atoms substitution in two-slab perovskite-like structure of  $\text{BaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  and its effect on the crystallographic features of the  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  scandates synthesized.

**Methods.** The method of synthesis of new phases by heat treatment of co-crystallized salts, powder X-ray diffraction methods and the method of second optical harmonic generation by the obtained phases are used in the work.

**Results.** The boundaries of isovalent substitution of La atoms ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) and the crystallographic parameters of the synthesized  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  phases with a two-slab structure are determined. The indexing of the X-ray powder diffraction pattern of the  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) has revealed the tetragonal symmetry of the heat treated samples. The observed systematic extinctions and test results for the generation of a signal of the second optical harmonic of laser radiation indicate that their crystal structure belongs to centrosymmetrical  $P4_2/mnm$  space group. The character of the phase relations in the  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  system and the type of concentration dependences the parameters of the tetragonal unit cells of  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  phases with a two-slab structure indicate that by their nature these phases are limited row of solid solutions. The most probable mechanism of destruction of slab perovskite-like structure in samples  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  with  $x > 1$  was determined and a comparative comparison the stability of the slab structure of scandates  $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) was performed.

**Conclusions.** The obtained results indicate the possibility of a sufficiently significant isomorphous substitution of REE atoms in slab perovskite-like structure of  $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  scandates, can be further used to regulate their properties and are of undoubted interest for solving the problem of a targeted search new compounds of the type  $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$  with this type of structure.

**Keywords:** compounds of  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  type, slab perovskite-like structure, isomorphism, solid solution, X-ray powder diffraction.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.