

# ВПЛИВ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ НА БУДОВУ СПОЛУК ТИПУ $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$

М. С. Слободяник, Ю. О. Тітов\*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна

\* e-mail: titov1952@ukr.net

На підставі аналізу будови сполук та фаз типів  $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}B^{III}_xO_4$  та  $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}B^{III}_xO_7$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, B^{III} = In, Sc, B^{IV} = Ti, Sn$ ) визначено закономірності впливу гетеровалентного заміщення атомів А- і В-позицій на будову шаруватої структури сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ . Встановлено, що входження атомів РЗЕ та Іп в одно- і двошарову структуру сполук  $Sr_{n+1}B^{IV}_nO_{3n+1}$  призводить до збільшення ступеня деформації міжблокових поліедрів  $AO_9$  і октаедрів  $BO_6$  та зменшення відстані між суміжними перовськітоподібними блоками. Аналіз одержаних даних показав, що величини ступеня деформації міжблокових поліедрів  $AO_9$  та довжини міжблокового зв'язку А – О є одними з основних факторів, які визначають стабільність сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  із різнотипними атомами в А- і В-позиціях шаруватої структури.

**Ключові слова:** сполуки типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ , шарувата перовськітоподібна структура, ізоморфізм, гетеровалентне заміщення.

**ВСТУП.** Основним елементом шаруватої перовськітоподібної структури (ШПС) сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $A = Ca, Sr, Ba, Ln, Na, K, B = Ti, Zr, Hf, Pb, Sn, Mn, Al, Ga, Cr, Fe, Ni, Co, Sc, In$ ) є двовимірні перовськітоподібні блоки товщиною в  $n$  ( $n = 1 - 3$ ) шарів, з'єднаних вершинами октаедрів  $BO_6$  [1, 2]. Сусідні перовськітоподібні блоки розділені шаром поліедрів  $AO_9$  та сполучені разом через зв'язки – О – А – О –. Такий тип будови ШПС сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  зумовлює наявність у них низки цінних фізико-хімічних властивостей, а саме: мікрохвильових, резистивних, магнітних, йонообмінних, фотокаталітичних, люмінесцентних та інших [1, 2].

Одним із найбільш широко застосовуваних шляхів впливу на будову і, відповідно, властивості оксидних сполук є ізоморфне заміщення атомів у різних позиціях їхньої кристалічної структури. На сьогодні можливості та умови ізовалентного заміщення атомів А- і В-позицій в ШПС сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  є досить детально досліджено [2]. Узагальнення одержаних результатів дозволило авторам праць [3, 4] визначити основні закономірності впливу ізовалентного заміщення атомів А- і В-позицій на будову ШПС сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ .

У літературі є дані щодо можливості та умов гетеровалентного заміщення атомів в одно- ( $n = 1$ ) і двошарових ( $n = 2$ ) сполуках

$Sr_{n+1}B^{IV}_nO_{3n+1}$  за типами  $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}B^{III}_xO_4$  [5–7] та  $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}B^{III}_xO_7$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, B^{IV} = Ti, Sn, B^{III} = In, Sc$ ) [8–11]. Проте загальні закономірності впливу гетеровалентного заміщення на особливості будови ШПС сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  досі залишалися невстановленими.

Мета роботи – визначення закономірностей впливу гетеровалентного заміщення атомів А- і В-позицій на будову ШПС сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ .

**ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.**

Об’єктами аналізу структурних параметрів слугували представники 4-х найбільш повних рядів індійвмісних сполук та фаз складу  $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}In_xO_4$  та  $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}In_xO_7$  [5–11].

Порівняльний аналіз даних про зміни в будові ШПС у рядах  $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}In_xO_4$  та  $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}In_xO_7$  (таблиці 1, 2, рисунки 1, 2) виявив два типи взаємозв’язків між ступенем гетеровалентного заміщення атомів А- і В-позицій та особливостями будови їх ШПС (ступенями деформації поліедрів  $AO_9$ ,  $BO_6$  і довжинами міжблокового зв’язку А – О).

Зокрема, одночасна заміна атомів Sr

на атоми РЗЕ та атомів Ti або Sn на атоми In у ШПС одно- і двошарових сполук  $Sr_{n+1}B^{IV}_nO_{3n+1}$  призводить до збільшення ступеня деформації ( $\Delta$ ) міжблокових поліедрів  $AO_9$  та октаедрів  $BO_6$  незалежно від типу сингонії ШПС вихідного та гетеровалентно заміщених зразків (див. табл. 1, 2, рис. 1, 2). Слід відзначити, що оціночні екстрапольовані величини значень ступеня деформації міжблокових поліедрів  $AO_9$  для неіснуючих сполук  $SrNdInO_4$  та  $SrLn_2In_2O_7$  ( $Ln = La - Sm$ ) перевищують максимальні відомі значення для сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  із ШПС.

Входження атомів РЗЕ та In у ШПС одно- і двошарових сполук  $Sr_{n+1}B^{IV}_nO_{3n+1}$  зменшує відстань між суміжними перовськітоподібними блоками (довжину міжблокового зв’язку А – О) в ШПС гетеровалентно заміщених зразків (табл. 1, 2, рис. 1). Слід відзначити, що для сполук  $Sr_2LnB^{IV}InO_7$  ( $Ln = La - Sm$ ), які є продуктом максимально можливого ступеня гетеровалентного заміщення в системах  $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}In_xO_7$  [11], довжина міжблокового зв’язку А – О (відстань між блоками) є близькою до мінімально відомих довжин зв’язків А – О сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ .

Табл. 1

**Деякі кристалографічні характеристики одношарових сполук та фаз типу  $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}B^{III}_xO_4$  ( $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  c n = 1) із ШПС**

Table 1.

**Some crystallographic characteristics of single-slab compounds and phases of  $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}B^{III}_xO_4$  ( $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  c n = 1) type with SPS.**

Ln	$B^{IV}$	$B^{III}$	x	Склад	Міжблокова відстань, нм	$\Delta AO_9$	$\Delta BO_6$	Пр. гр.
La	Ti	In	0	$Sr_2TiO_4$ [1,2]	0,256(2)	$5 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$	I4/mmm
			0,5	$Sr_{1,5}La_{0,5}Ti_{0,5}In_{0,5}O_4$ [6]	0,242(1)	$79 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$P4_2/mnm$
			1	$SrLaInO_4$ [12]	0,238(2)	$192 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	Pbca

Ln	B <sup>IV</sup>	B <sup>III</sup>	x	Склад	Міжблокова відстань, нм	$\Delta A O_9$	$\Delta B O_6$	Пр. гр.
Pr	Ti	In	0	Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> [1,2]	0,256(2)	5·10 <sup>-4</sup>	0,4·10 <sup>-4</sup>	I4/mmm
			0,5	Sr <sub>1,5</sub> Pr <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> In <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub> [6]	0,231(1)	87·10 <sup>-4</sup>	14·10 <sup>-4</sup>	P4 <sub>2</sub> /mnm
			1	SrPrInO <sub>4</sub> [12]	0,232(2)	249·10 <sup>-4</sup>	16·10 <sup>-4</sup>	Pbca
Nd	Ti	In	0	Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> [1,2]	0,256(2)	5·10 <sup>-4</sup>	0,4·10 <sup>-4</sup>	I4/mmm
			0,5	Sr <sub>1,5</sub> Nd <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> In <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub> [6]	0,222(1)	99·10 <sup>-4</sup>	29·10 <sup>-4</sup>	P4 <sub>2</sub> /mnm
			1	“SrNdInO <sub>4</sub> ” [12]	–	–	–	–
La	Sn	In	0	Sr <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> [1,2]	0,240(1)	48·10 <sup>-4</sup>	0,3·10 <sup>-4</sup>	Pccn
			0,5	Sr <sub>1,5</sub> La <sub>0,5</sub> Sn <sub>0,5</sub> In <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub> [7]	0,233(2)	97·10 <sup>-4</sup>	8·10 <sup>-4</sup>	Pbca
			1	SrLaInO <sub>4</sub> [12]	0,238(2)	192·10 <sup>-4</sup>	8·10 <sup>-4</sup>	Pbca
Pr	Sn	In	0	Sr <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> [1,2]	0,240(1)	48·10 <sup>-4</sup>	0,3·10 <sup>-4</sup>	Pccn
			0,5	Sr <sub>1,5</sub> Pr <sub>0,5</sub> Sn <sub>0,5</sub> In <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub> [7]	0,233(2)	115·10 <sup>-4</sup>	13·10 <sup>-4</sup>	Pbca
			1	SrPrInO <sub>4</sub> [12]	0,232(2)	249·10 <sup>-4</sup>	16·10 <sup>-4</sup>	Pbca
Nd	Sn	In	0	Sr <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> [1,2]	0,240(1)	48·10 <sup>-4</sup>	0,3·10 <sup>-4</sup>	Pccn
			0,5	Sr <sub>1,5</sub> Nd <sub>0,5</sub> Sn <sub>0,5</sub> In <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub> [7]	0,235(2)	143·10 <sup>-4</sup>	21·10 <sup>-4</sup>	Pbca
			1	“SrNdInO <sub>4</sub> ” [12]	–	–	–	–

Розрахунок ступеня деформації ( $\Delta$ ) полієдрів  $\underline{MeO}_n$  у ШПІС сполук та фаз типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  проведено за формулою:  $\Delta = 1/n \sum [(R_i - R)/R]^2$ , де  $R_i$  – відстані Me – O,  $R$  – середня відстань Me – O, n – координаційне число.

Табл. 2

Деякі кристалографічні характеристики двошарових сполук та фаз типу  $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}B^{III}_xO_7$  ( $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  с n = 2) з ШПІС

Table 2.

Some crystallographic characteristics of two-slab compounds and phases of  $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}B^{III}_xO_7$  ( $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  with n = 2) type with SPS.

Ln	B <sup>IV</sup>	B <sup>III</sup>	x	Склад	Міжблокова відстань, нм	$\Delta A O_9$	$\Delta B O_6$	Пр. гр.
La	Ti	In	0	Sr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [1,2]	0,253(2)	7	0,6	I4/mmm
			1	Sr <sub>2</sub> LaTiInO <sub>7</sub> [8]	0,237(2)	199·10 <sup>-4</sup>	10·10 <sup>-4</sup>	P4 <sub>2</sub> /mnm
			2	“SrLa <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ” [8,10,11]	–	–	–	–
Pr	Ti	In	0	Sr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [1,2]	0,253(2)	7	0,6	I4/mmm
			1	Sr <sub>2</sub> PrTiInO <sub>7</sub> [8]	0,237(2)	201·10 <sup>-4</sup>	13·10 <sup>-4</sup>	P4 <sub>2</sub> /mnm
			2	“SrPr <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ” [8,10,11]	–	–	–	–

Ln	B <sup>IV</sup>	B <sup>III</sup>	x	Склад	Міжблокова відстань, нм	$\Delta A O_9$	$\Delta B O_6$	Пр. гр.
Nd	Ti	In	0	$Sr_3Ti_2O_7$ [1,2]	0,253(2)	7	0,6	I4/mmm
			1	$Sr_2NdTiInO_7$ [8]	0,235(2)	$232 \cdot 10^{-4}$	$15 \cdot 10^{-4}$	$P4_2/mnm$
			2	" $SrNd_2In_2O_7$ " [8,10,11]	–	–	–	–
Sm	Ti	In	0	$Sr_3Ti_2O_7$ [1,2]	0,253(2)	7	0,6	I4/mmm
			1	$Sr_2SmTiInO_7$ [8]	0,226(2)	$296 \cdot 10^{-4}$	$24 \cdot 10^{-4}$	$P4_2/mnm$
			2	" $SrSm_2In_2O_7$ " [8,10,11]	–	–	–	–
La	Sn	In	0	$Sr_3Sn_2O_7$ [1,2]	0,2404(8)	$54 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	Cmcm
			1	$Sr_2LaSnInO_7$ [10]	0,241(2)	$184 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$P4_2/mnm$
			2	" $SrLa_2In_2O_7$ " [8,10,11]	–	–	–	–
Pr	Sn	In	0	$Sr_3Sn_2O_7$ [1,2]	0,2404(8)	$54 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	Cmcm
			1	$Sr_2PrSnInO_7$ [10]	0,225(2)	$179 \cdot 10^{-4}$	$29 \cdot 10^{-4}$	$P4_2/mnm$
			2	" $SrPr_2In_2O_7$ " [8,10,11]	–	–	–	–

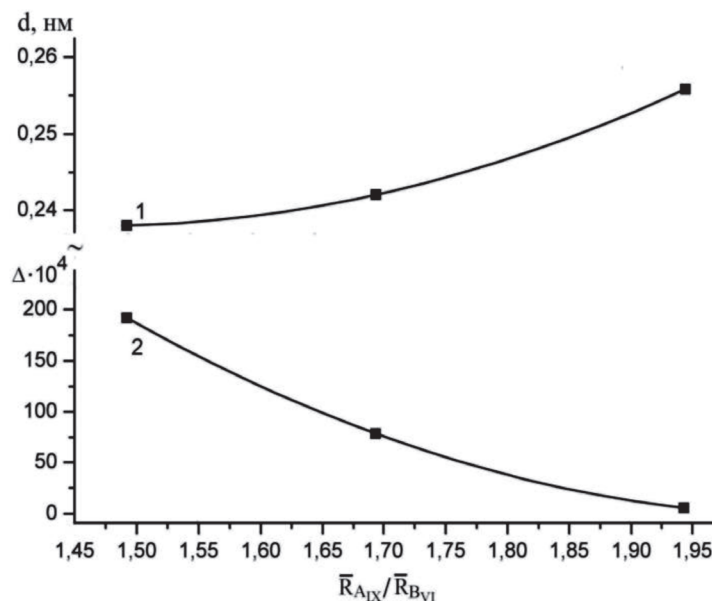


Рис. 1. Залежності довжини міжблокової відстані (1) та ступеня деформації ( $\Delta$ ) міжблокових поліедрів  $(Sr,La)O_9$  (2) в кристалічній структурі  $Sr_{2-x}La_xTi_{1-x}In_xO_4$  ( $x = 0, 0,5$  та  $1$ ) від співвідношення величин середніх йонних радіусів атомів в А- і В-позиціях ШПС  $\bar{R}_{AIX}/\bar{R}_{BVI}$

Fig. 1. Dependences of the interblock distance length (1) and the interblock polyhedra  $(Sr,La)O_9$  degree of deformation ( $\Delta$ ) (2) in the crystal structure of  $Sr_{2-x}La_xTi_{1-x}In_xO_4$  ( $x = 0, 0.5$  and  $1$ ) on the ratio of the average ionic radii of the atoms in A- and B-positions of SPS  $\bar{R}_{AIX}/\bar{R}_{BVI}$ .

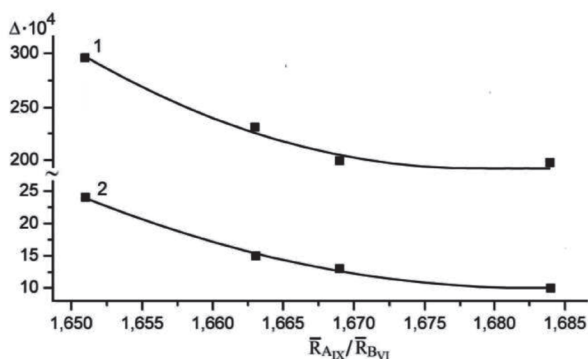


Рис. 2. Залежності ступеня деформації ( $\Delta$ ) поліедрів  $(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$  (1) і  $(\text{Ti,In})\text{O}_6$  (2) в кристалічній структурі  $\text{Sr}_2\text{LnTiInO}_7$  ( $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$  з  $x = 1$ ) від співвідношення величин середніх йонних радіусів атомів в А- і В-позиціях ШПС  $\bar{R}_{AIX}/\bar{R}_{BVI}$

Fig. 2. Dependences of polyhedra  $(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$  (1) and  $(\text{Ti,In})\text{O}_6$  (2) degree of deformation ( $\Delta$ ) in the crystal structure of  $\text{Sr}_2\text{LnTiInO}_7$  ( $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$  with  $x = 1$ ) on the ratio of the average ionic radii of atoms in A- and B-positions of SPS  $\bar{R}_{AIX}/\bar{R}_{BVI}$ .

В цілому зростання ступеня деформації міжблокових поліедрів  $\text{AO}_9$  призводить до збільшення напруженості в міжблоковому прошарку ШПС  $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{B}^{\text{IV}}\text{In}_x\text{O}_4$  та  $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{B}^{\text{IV}}\text{In}_x\text{O}_7$ , а скорочення відстані між двовимірними перовськітоподібними блоками наближає будову їхньої двовимірної ШПС до будови термодинамічно значно стабільніших тривимірних структур. Одночасна сумарна дія цих чинників поступово дестабілізує ШПС і обмежує область її існування в рядах  $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{B}^{\text{IV}}\text{In}_x\text{O}_4$  та  $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{B}^{\text{IV}}\text{In}_x\text{O}_7$  (зокрема, пояснює відсутність  $\text{SrNdInO}_4$  та  $\text{SrLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$ ) із ШПС). Підтвердженням такого механізму руйнації ШПС  $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{B}^{\text{IV}}\text{In}_x\text{O}_4$  та  $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{B}^{\text{IV}}\text{In}_x\text{O}_7$  є поява фаз із тривимірними структурами типу перовськіту і  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  при перевищенні межі гетерова-

лентного заміщення атомів Sr та  $\text{B}^{\text{IV}}$  в ШПС  $\text{Sr}_{n+1}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{3n+1}$  [5–8,10,11].

Одним із найбільш впливових структурних чинників на властивості оксидних сполук є деформованість їхньої кристалічної структури. Результати проведеного аналізу свідчать про значний вплив гетеровагентного заміщення атомів у ШПС сполук типу  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  на будову новоутворених фаз, зокрема про суттєве збільшення деформованості міжблокового шару поліедрів  $\text{AO}_9$ . Це дає підстави для використання такого типу заміщення для подальшого цілеспрямованого регулювання структурно чутливих властивостей матеріалів на основі сполук типу  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  з ШПС.



**Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Структурні аспекти оптимізації функціональних властивостей складнооксидних сполук для сучасних люмінофорів, іонних провідників та магнітних матеріалів», державний реєстраційний номер: 0122U001959.**

### THE IMPACT OF ATOMS HETEROVALENT SUBSTITUTION ON THE STRUCTURE OF $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ TYPE COMPOUNDS.

*M.S. Slobodyanik, Y.A. Titov\**

*Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska str., 01601 Kyiv, Ukraine*

*\*e-mail: titov1952@ukr.net*

The regularities of impact heterovalent substitutions of atoms A- and B-positions on the slab perovskite-like structure of  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  type compounds were determined based on

the analysis of structure  $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}B^{III}_xO_4$  and  $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}B^{III}_xO_7$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, B^{III} = In, Sc, B^{IV} = Ti, Sn$ ) types compounds and phases. It was established that the inclusion of REE and indium atoms in the single- and double-slab structures of compounds  $Sr_{n+1}B^{IV}_nO_{3n+1}$  leads to increase the degree of interblock polyhedra  $AO_9$  and octahedra  $BO_6$  deformation and a decrease the distance between adjacent perovskite-like blocks. Increase the degree of deformation of  $AO_9$  interblock polyhedra leads to increase in the tension in the interblock slab of  $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}In_xO_4$  and  $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}In_xO_7$  slab perovskite-like structure and the reduction of the distance between the two-dimensional perovskite-like blocks brings the structure of their two-dimensional slab perovskite-like structure closer to the structure of thermodynamically much more stable three-dimensional structures. The simultaneous combined action of these factors gradually destabilizes the slab perovskite-like structure and limits the region of its existence in the  $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}In_xO_4$  and  $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}In_xO_7$  series (in particular, it explains the absence of  $SrNdInO_4$  and  $SrLn_2In_2O_7$  ( $Ln = La - Sm$ ) with slab perovskite-like structure). The significant influence of heterovalent substitution of atoms in slab perovskite-like structure of  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  type compounds on the structure of newly formed phases provides grounds for using this type of substitution for further targeted regulation of structure-sensitive properties of materials based on  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  type compounds with slab perovskite-like structure.

**Keywords:** compounds of  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  type, slab perovskite-like structure, isomorphism, heterovalent substitution.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Слободяник М. С., Тітов Ю. О., Чумак В. В. Тереміленко К. В., Струтинська Н. Ю. Ізоморфно-заміщені шаруваті складно-оксидні сполуки. *Сімейство шаруватих перовськітів Рудлесдена-Попера  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$* : монографія. Київ, 2024. С. 15–22. <http://eprints.zu.edu.ua/40335/1/monograph.pdf>
2. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K. Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type  $A_nB_nO_{3n+2}$ ,  $A'A_{k-1}B_kO_{3k+1}$  and  $A_mB_{m-1}O_{3m}$ . *Progress in Solid State Chemistry*. 2008. **36** (4). P. 253–387. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2008.10.001
3. Тітов Ю. О., Слободяник М. С., Чумак В. В. Закономірності впливу ізовалентних заміщень атомів на будову фаз на основі сполук типу  $A^{II}Ln_2B^{III}_2O_7$ . *Доповіді НАН України*. 2024. (1). P. 58–63. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.01.058>
4. Тітов Ю. О., Білявина Н. М., Слободяник М. С., Чумак В. В. Особливості будови міжблокової границі в двошаровій структурі сполук типу  $A^{II}Ln_2B^{III}_2O_7$  ( $A^{II} = Sr, Ba, Ln, B^{III} = Al, Fe, Sc, In$ ). *Доповіді НАН України*. 2021. (3). С. 78–85. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.03.078>
5. Тітов Ю. О., Слободяник М. С., Чумак В. В., Тимошенко М. В. Синтез гетеровалентно заміщених шаруватих перовськітів  $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}B^{III}_xO_4$  ( $Ln = La-Tb, B^{IV} = Sn, Ti, B^{III} = Sc, In$ ). *Доповіді НАН України*. 2021. (1). С. 77–83. <https://www.dopovidi-nanu.org.ua/sites/default/files/2021/1/2021-1-10.pdf>
6. Тітов Ю. О., Білявина Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Полубінський В. В. Шаруваті перовськіти  $Sr_3LnB^{III}TiO_8$  ( $B^{III} = Sc, In$ ). *Доповіді НАН України*. 2015. (1). С. 125–130.

- <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.01.125>
7. Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Полубінський В. В. Синтез та кристалічна структура шаруватих перовськітів  $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_8$  ( $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$ ). *Доповіди НАН України*. 2014. (4). С. 133–138. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2014.04.133>
  8. Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Полубінський В. В. Синтез та кристалічна структура двошарових індоотитанатів  $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ . *Доповіди НАН України*. 2014. (6). С. 120–125. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2014.06.120>
  9. Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Полубінський В. В. Синтез та кристалічна структура шаруватих скандатотитанатів  $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ . *Доповіди НАН України*. 2015. (2). С. 130–136. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.02.130>
  10. Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Полубінський В. В. Нові сполуки  $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$  ( $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$ ) з двошаровою перовскітоподібною структурою. *Доповіди НАН України*. 2015. (4). С. 117–122. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.04.117>
  11. Тітов Ю. О., Слободяник М. С., Чумак В. В., Тимошенко М. В. Природа  $\text{SrLn}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$ ,  $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Sn}$ ,  $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$ ) з шаруватою перовскітоподібною структурою. *Доповіди НАН України*. 2020. (2). С. 68–75. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.02.068>
  12. Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Краєвська Я. А. Синтез та кристалічна структура  $\text{BaLnInO}_4$  та  $\text{SrLnInO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ). *Доповіди НАН України*. 2009. (10). С. 160–166. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.01.125>
  1. Slobodyanik M.S., Titov Y.O., Chumak V.V., Terebilenko K.V., Strutynska N.Yu. Isomorphically substituted slab complex oxide compounds. *K.: Lira*. 2024. 273 p. (in Ukrainian).
  2. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K. Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ ,  $\text{A}'_{k-1}\text{B}_k\text{O}_{3k+1}$  and  $\text{A}_m\text{B}_{m-1}\text{O}_{3m}$ . *Progress in Solid State Chemistry*. 2008. **36**(4): 253–387. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2008.10.001
  3. Titov Y.A., Belyavina N.M., Chumak V.V. Regularities of influence isovalent substitution of atoms on the structure of phases based on  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}\text{O}_7$  type compounds. *Dopov. Nats. Akad. Nauk Ukr*. 2024. (1): 58–63. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.01.058>
  4. Titov Y.A., Belyavina N.M., Slobodyanik M.S., Chumak V.V. Structural features of the interblock boundary in the two-slab structure of  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}\text{O}_7$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ln}$ ,  $\text{B}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$ ) type compounds. *Dopov. Nats. Akad. Nauk Ukr*. 2021. (3): 78–85. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.03.078>
  5. Titov Y.A., Slobodyanik M.S., Chumak V.V., Tymoshenko M.V. Synthesis of heterovalently substituted slab perovskites  $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{B}^{\text{IV}}_{1-x}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_4$  ( $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Sn}, \text{Ti}$ ,  $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$ ). *Dopov. Nats. Akad. Nauk Ukr*. 2021. (1): 77–83. (in Ukrainian). <https://www.dopovidi-nanu.org.ua/sites/default/files/2021/1/2021-1-10.pdf>
  6. Titov Yu.A., Belyavina N.M., Markiv V.Ya., Slobodyanik M.S., Polubinskii V.V. Layer perovskites  $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_8$  ( $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$ ). *Dopov. Nac. acad. nauk. Ukr*. 2015. (1): 125–130 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.01.125>
  7. Titov Yu.A., Belyavina N.M., Markiv V.Ya., Slobodyanik M.S., Polubinskii V.V. Synthesis and crystal structure of layer perovskites  $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_8$  ( $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$ ). *Dopov. Nac. acad. nauk. Ukr*. 2014. (4): 133–138 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2014.04.133>
  8. Titov Y.A., Belyavina N.M., Slobodyanik M.S.

## REFERENCES

1. Slobodyanik M.S., Titov Y.O., Chumak V.V., Terebilenko K.V., Strutynska N.Yu. Isomorphically substituted slab complex oxide compounds. *K.: Lira*. 2024. 273 p. (in Ukrainian).

- Synthesis and crystal structure of two-layer indotitanates  $Sr_2LnInTiO_7$ . *Dopov. Nats. Akad. Nauk Ukr.* 2014. (6): 120–125. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2014.06.120>
9. Titov Y.A., Belyavina N.M., Slobodyanik M.S. Synthesis and crystal structure of layer scandotitanates  $Sr_2LnScTiO_7$ . *Dopov. Nats. Akad. Nauk Ukr.* 2015. (2): 130–136. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.02.130>
  10. Titov Yu.A., Belyavina N.M., Markiv V.Ya., Slobodyanik M.S., Polubinskii V.V. New compounds  $Sr_2LnB^{III}SnO_7$  ( $B^{III} - Sc, In$ ) with two-layer perovskite-like structure. *Dopov. Nac. acad. nauk. Ukr.* 2015. (4): 117–122. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.04.117>
  11. Titov Y.A., Slobodyanik M.S., Chumak V.V., Timoshenko M.V. The nature of  $SrLn_2B^{IV}B^{III}O_7$  ( $Ln = La - Sm, B^{IV} = Ti, Sn, B^{III} = Sc, In$ ) with slab perovskite-like structure. *Dopov. Nats. Akad. Nauk Ukr.* 2020. (2): 68–75. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.02.068>
  12. Titov Y.A., Belyavina N.M., Markiv V.Ya., Slobodyanik M.S., Krayevska Ya.A. Synthesis and crystal structure of  $BaLaInO_4$  and  $SrLnInO_4$  ( $Ln = La, Pr$ ). *Dopov. Nats. akad. nauk Ukr.* 2009. (10): 160–166 (in Ukrainian).

Стаття надійшла 08.06.2024.