

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.05.086>

УДК 548.312.3

Ю.О. Тітов¹, Н.М. Білявина¹, М.С. Слободяник¹,
В.В. Чумак², М.В. Тимошенко¹, Т.Ю. Слива¹

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

² Житомирський державний університет ім. Івана Франка

E-mail: tit@univ.kiev.ua

Вплив заміщення атомів лантану на будову шаруватої структури індатів $BaLa_{1-x}Nd_xInO_4$

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником

Методами рентгенівської порошкової дифрактометрії визначені границі ізовалентного заміщення атомів лантану на атоми неодиму в шаруватій перовськітоподібній структурі індатів $BaLa_{1-x}Nd_xInO_4$; $0 \leq x \leq 0,25$. Структурні розрахунки виконані з використанням пакета програмного забезпечення, який містить повний комплекс алгоритмів Рітвельда, у тому числі алгоритми визначення кристалічної структури в багатозонних зразках. Показано, що зразок $BaLa_{1-x}Nd_xInO_4$ з $x = 0,2$ містить дві поліморфні модифікації фази $BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ з шаруватою перовськітоподібною структурою: основну з ромбічною сингонією (просторова група $Pbca$) і додаткову з тетрагональною сингонією (просторова група $I4/mmm$). Кристалічна структура обох модифікацій $BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ утворена двовимірними перовськітоподібними блоками, які складаються з шару сполучених вершинами деформованих октаєдрів InO_6 . Блоки розділені шаром полієдрів $(Ba, La, Nd)O_9$. Безпосередні зв'язки $In-O-In$ між октаєдрами сусідніх блоків відсутні. Вони зв'язані між собою зв'язками $-O-(Ba, La, Nd)-O-$. Аналіз особливостей будови ромбічної модифікації $BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ показав, що ізовалентне заміщення атомів лантану на менші атоми неодиму призводить до істотного (більш ніж у півтора рази) збільшення ступеня деформації міжблокових полієдрів $(Ba, La, Nd)O_9$ і зменшення довжини міжблокової відстані $(Ba, La, Nd)-O_2$. Такі структурні зміни призводять до дестабілізації міжблокової "зшивки", є одними із основних факторів руйнування шаруватої перовськітоподібної структури фаз $BaLa_{1-x}Nd_xInO_4$ при $x > 0,25$ та обумовлюють відсутність індату $BaNdInO_4$.

Ключові слова: сполуки $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ типу, шарувата перовськітоподібна структура, рентгенівська порошкова дифрактометрія, ізоморфізм.

Особливості шаруватої перовськітоподібної структури (ШПС) оксидних сполук загального складу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ (n – число шарів октаєдрів BO_6 у перовськітоподібному блоці) сприяють виникненню у них ряду практично важливих властивостей (фотокаталіз, іонообмінні, резистивні, люмінесцентні та ін.) [1–7]. З цим пов'язана актуальність досліджень впливу різних типів заміщень атомів на будову ШПС сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$.

Цитування: Тітов Ю.О., Білявина Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В., Тимошенко М.В., Слива Т.Ю. Вплив заміщення атомів лантану на будову шаруватої структури індатів $BaLa_{1-x}Nd_xInO_4$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. № 5. С. 86–94. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.05.086>

Підвищений інтерес до індатів $A^{II}LaInO_4$ з одношаровою ШПС обумовлений наявністю у них іонопровідних властивостей [6] та перспективою їх застосування як твердих електролітів. На сьогодні достатньо детально досліджені взаємозв'язки склад — будова одношарової ШПС для Sr-вмісних індатів $SrLnInO_4$ при заміщенні атомів А- і В-позицій їх ШПС [8—11]. Проте для Ва-вмісних індатів $BaLnInO_4$ такі взаємозв'язки досі залишилися невстановленими, що ускладнює як одержання нових матеріалів на їх основі, так і регулювання їх властивостей.

Мета даної роботи — дослідження впливу ізовалентного заміщення атомів лантану атомами неодиму в одношаровому індаті $BaLaInO_4$ на будову ШПС фаз $BaLa_{1-x}Nd_xInO_4$.

Синтез індатів $BaLa_{1-x}Nd_xInO_4$ проводився шляхом сумісної кристалізації (випаровування при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів нітратів барію, РЗЕ та In зі співвідношенням $Ba : La : Nd : In = 1 : 1-x : x : 1$, з подальшою термообробкою одержаного продукту на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів нітрогену. Отриману таким способом шихту перетирали, пресували у вигляді дисків і піддавали термообробці при 1570 К до досягнення незмінного фазового складу. Як вихідні використано водні розчини нітратів Ва, РЗЕ та In марок “хч”.

Дифрактограми полікристалічних зразків записано на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 у дискретному режимі (крок сканування $0,02^\circ$, експозиція в точці 7 с, інтервал кутів $2\theta = 18 \div 82^\circ$) на мідному фільтрованому (дуговий графітовий монохроматор перед лічильником) CuK_α випромінюванні. Кристалічна структура одержаних зразків визначена методом Рітвельда. Первинну обробку дифракційних спектрів і структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу як описано в [12].

Результати рентгенофазового аналізу кристалічних продуктів термообробки шихти спільно закристалізованих нітратів Ва, La, Nd та In показали, що фази $BaLa_{1-x}Nd_xInO_4$ з ШПС існують, якщо $0 \leq x \leq 0,25$. У зразках $BaLa_{1-x}Nd_xInO_4$ з $x > 0,25$ з'являється фаза зі структурою перовськіту.

З урахуванням встановлених умов існування фаз $BaLa_{1-x}Nd_xInO_4$ з ШПС ($0 \leq x \leq 0,25$) для вирішення поставленої задачі нами було визначено будову ШПС фази $BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ зі ступенем заміщення атомів лантану ($x = 0,2$), близьким до максимально можливого.

Виходячи з результатів індексування дифрактограми, початковий розрахунок кристалічної структури фази $BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ було проведено в рамках просторової групи $Pbca$, яка притаманна вихідній фазі $BaLaInO_4$ [13]. Проте після уточнення повної сукупності параметрів структури цієї фази (координатних, теплових, текстурних тощо) задовільного результату не одержано (фактор недостовірності перевищував 0,11). Зважаючи на цей факт, було висловлено припущення про одночасне існування в продукті синтезу $BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ двох поліморфних модифікацій з ШПС, кристалічні структури яких належать до ромбічної $Pbca$ і до тетрагональної $I4/mmm$ центросиметричних просторових груп. Відповідні структурні розрахунки, які були проведені за програмою, що базується на алгоритмах Рітвельда для багатофазних зразків, переконливо свідчать про двофазність продукту синтезу $BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ (фактор недостовірності за 121 присутнім на дифрактограмі відбиттям $R_W = 0,044$). Тобто цей зразок, отриманий термообробкою шихти спільно закристалізованих нітратів, містить дві поліморфні модифікації фази $BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ з

Таблиця 1. Структурні дані $BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$

Позиція	Атом	Заповнення	Ромбічна модифікація			Тетрагональна модифікація		
			X	Y	Z	X	Y	Z
8c	Ba	0,5	0,1403(2)	0,009(2)	0,005(2)	0	0	0,3152(4)
8c	La	0,4	0,1403(2)	0,009(2)	0,005(2)	0	0	0,3152(4)
8c	Nd	0,1	0,1403(2)	0,009(2)	0,005(2)	0	0	0,3152(4)
4b	In	1	0,5	0	0	0	0	0
8c	O1	1	0,030(2)	0,196(3)	0,194(3)	0	0,5	0
8c	O2	1	0,320(3)	0,008(2)	0,004(2)	0	0	0,151(2)
Просторова група			<i>Pbca</i> (№ 61)			<i>I4/mmm</i> (№ 139)		
Періоди елементарної комірки, нм			$a = 1,2961(2)$ $b = 0,5907(1)$ $c = 0,5902(2)$			$a = 0,41764(4)$ $c = 1,2960(1)$		
Загальний ізотропний В фактор, нм ²			$2,51(2) \cdot 10^{-2}$			$1,02(2) \cdot 10^{-2}$		
Параметр текстури, вісь текстури			1,28(1), [100]			0,128(4), [001]		
Незалежні відбиття			121					
Фактор недостовірності			$R_w = 0,044$					
Вміст модифікацій								
ромбічна			75,1(8) мас. %, 75,1(8) об. %					
тетрагональна			24,9(7) мас. %, 24,9(7) об. %					

Таблиця 2. Міжатомні відстані (нм) і ступінь деформації (Δ) поліедрів $(Ba, Ln)O_9$ і InO_6 у кристалічних структурах $BaLaInO_4$ та $BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$

Відстані	<i>d</i> , нм			Відстані	<i>d</i> , нм		
	$BaLaInO_4$ [13]	$BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ пр. гр. <i>Pbca</i>	$BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ пр. гр. <i>I4/mmm</i>		$BaLaInO_4$ [13]	$BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ пр. гр. <i>Pbca</i>	$BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ пр. гр. <i>I4/mmm</i>
Ba, Ln—O1	0,232(2)	0,212(2)	0,318(3)	In—O1	0,214(1)	0,217(1)	0,209(2)
—O2	0,243(1)*	0,233(2)*	0,213(2)*	—O1	0,214(2)	0,217(1)	0,209(2)
—O1	0,269(2)	0,278(3)	0,318(3)	—O1	0,214(2)	0,218(2)	0,209(2)
—O2	0,285(1)	0,299(3)	0,299(2)	—O1	0,214(1)	0,218(2)	0,209(2)
—O2	0,294(2)	0,299(3)	0,299(2)	—O2	0,219(1)	0,233(2)	0,196(1)
—O1	0,300(2)	0,291(2)	0,318(3)	—O2	0,219(2)	0,233(2)	0,196(1)
—O2	0,301(2)	0,300(2)	0,299(2)				
—O2	0,310(3)	0,300(2)	0,299(2)				
—O1	0,326(3)	0,338(3)	0,318(3)				
Середня відстань (Ba, Ln)—O	0,284	0,283	0,298	Середня відстань In—O	0,216	0,223	0,205
$\Delta(Ba, Ln)O_9$	$106 \cdot 10^{-4}$	$163 \cdot 10^{-4}$	$110 \cdot 10^{-4}$	ΔInO_6	$1 \cdot 10^{-4}$	$11 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$
$\angle In—O1—In$	154(1)°	148°	180°				

Примітка. Розрахунок ступеня деформації октаедрів MeO_n виконано за формулою $\Delta = 1/n \sum [(R_i - R)/R]^2$ (R_i – відстань Me—O, R – середня відстань Me—O, n – координаційне число) [15]. * Міжблокова відстань.

ШПС, а саме: основну (вміст 75,1(8) мас. %) з ромбічною сингонією і додаткову ((вміст 24,9(7) мас. %) з тетрагональною сингонією.

За початкові координати атомів у вихідних моделях ШПС модифікацій $BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ були прийняті відповідні значення координат атомів у індаті $BaLaInO_4$ (пр. гр. $Pbca$) [13] та у фазі Sr_2TiO_4 (пр. гр. $I4/mmm$) [14]. Результати уточнення обох побудованих у пр. гр. $Pbca$ та $I4/mmm$ моделей структур $BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ наведені в табл. 1–3. Зіставлення експериментальних і розрахованих для таких структурних моделей інтенсивностей відбиттів показало їх задовільну збіжність. Встановлений за результатами розрахунку структури склад обох модифікацій у межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

ШПС обох модифікацій $BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ побудована з двовимірних перовськітоподібних блоків завтовшки в один шар деформованих октаедрів InO_6 , які розділені між-

Таблиця 3. Фрагмент розрахунку дифрактограми $BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ (CuK_{α} випромінювання)

Дослід		Розрахунок					
		Ромбічна модифікація			Тетрагональна модифікація		
d , нм	I	d , нм	I	hkl	d , нм	I	hkl
0,6481	114	0,6481	82	2 0 0	0,6480	25	0 0 2
0,4366	7	0,4366	8	2 1 0	—	—	—
0,3975	26	0,3974	31	1 1 1	0,3975	4	0 1 1
—	—	0,3510	2	2 1 1	—	—	—
0,3240	71	0,3240	37	4 0 0	0,3240	36	0 0 4
0,3003	1000	0,3002	812	3 1 1	0,3003	197	0 1 3
0,2955	781	0,2954	341	0 2 0	0,2953	89	1 1 0
—	—	0,2951	343	0 0 2	—	—	—
—	—	0,2877	1	1 0 2	—	—	—
—	—	0,2841	1	4 1 0	—	—	—
0,2688	6	0,2688	2	2 2 0	0,2687	12	1 1 2
—	—	0,2686	2	2 0 2	—	—	—
—	—	0,2641	1	0 2 1	—	—	—
—	—	0,2588	4	1 2 1	—	—	—
—	—	0,2587	3	1 1 2	—	—	—
—	—	0,2560	0	4 1 1	—	—	—
—	—	0,2446	2	2 2 1	—	—	—
—	—	0,2445	0	2 1 2	—	—	—
—	—	0,2437	1	3 0 2	—	—	—
0,2254	9	0,2254	1	3 2 1	—	—	—
—	—	0,2253	1	3 1 2	—	—	—
0,2202	155	0,2202	142	5 1 1	0,2202	13	0 1 5
0,2182	67	0,2183	33	4 2 0	0,2183	1	1 1 4
—	—	0,2182	34	4 0 2	—	—	—
0,2160	189	0,2160	59	6 0 0	0,2160	135	0 0 6
0,2089	306	0,2088	268	0 2 2	0,2088	42	0 2 0

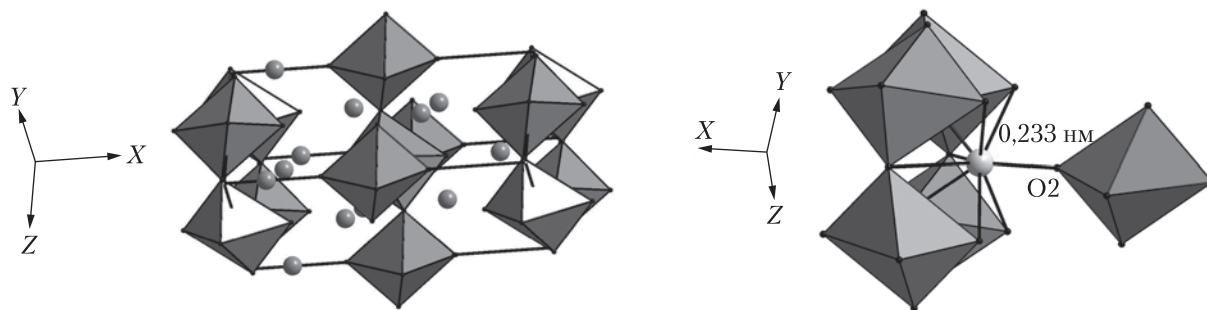


Рис. 1. Кристалічна структура ромбічної модифікації $\text{BaLa}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{InO}_4$ у вигляді октаедрів InO_6 та атомів Ba, La, Nd (кружечки)

Рис. 2. Будова міжблокової границі в ШПС ромбічної модифікації $\text{BaLa}_{0,2}\text{Nd}_{0,8}\text{InO}_4$ у вигляді октаедрів InO_6 та атомів Ba, La, Nd (сірий кружечок)

блоковим шаром поліедрів $(\text{Ba}, \text{La}, \text{Nd})\text{O}_9$ і утримуються разом за допомогою зв'язків $-\text{O}-(\text{Ba}, \text{La}, \text{Nd})-\text{O}-$ (рис. 1). Сусідні блоки зсунуті один відносно одного на півребра перовськітового куба, а октаедри InO_6 зв'язані між собою лише вершинами, при цьому кожний октаедр InO_6 має чотири спільні вершини з октаедрами того ж одношарового блока.

В одношаровій ШПС обох модифікацій $\text{BaLa}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{InO}_4$ катіони Ba та РЗЕ статистично розподілені в позиції на границі перовськітоподібного блока. Вісім атомів оксигену поліедра $(\text{Ba}, \text{La}, \text{Nd})\text{O}_9$ (чотири O1 і чотири O2) належать до того ж блока, що і атоми (Ba, La, Nd), а дев'ятий атом оксигену O2 є спільним аніоном з октаедром InO_6 сусіднього перовськітоподібного блока (рис. 2).

Аналіз кристалографічних характеристик ромбічної модифікації $\text{BaLa}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{InO}_4$ та незаміщеного індату BaLaInO_4 [13] показав, що входження в А-позицію ШПС BaLaInO_4 менших, ніж атом лантану, атомів неодиму призводить до значного збільшення ступеня деформації міжблокових поліедрів $(\text{Ba}, \text{Ln})\text{O}_9$ (з $106 \cdot 10^{-4}$ до $163 \cdot 10^{-4}$) та істотного зменшення довжини міжблокового зв'язку $(\text{Ba}, \text{Ln})-\text{O}2$ (з $0,243(1)$ нм до $0,233(2)$ нм) (див. табл. 2). Слід також відзначити зростання ступеня деформації октаедрів InO_6 , що спричинено змінами в складі та будові поліедрів $(\text{Ba}, \text{Ln})\text{O}_9$, і збільшення їх нахилу один до одного ($\angle \text{In}-\text{O}1-\text{In}$) (див. табл. 2).

Зростання ступеня деформації поліедрів $(\text{Ba}, \text{Ln})\text{O}_9$ і збільшення нахилу сусідніх октаедрів InO_6 зумовлює підвищення напруженості в міжблоковому просторі ШПС $\text{BaLa}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{InO}_4$. Водночас зближення прилеглих двовимірних перовськітоподібних шарів, зв'язаних вершинами октаедрів InO_6 , наближає будову ШПС $\text{BaLa}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{InO}_4$ до будови тривимірного термодинамічно стабільного перовськіту. Перевищення ж межі ізовалентного заміщення атомів лантану призводить врешті до з'єднання вершинами октаедрів сусідніх блоків з утворенням замість двовимірних блоків з одного шару октаедрів InO_6 тривимірного каркаса перовськіту.

У цілому, сумарна дія вищезазначених факторів дестабілізує ШПС, і це дає підстави для висновку, що саме ці фактори обумовлюють обмеженість області фаз з ШПС у системі $\text{BaLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$) та відсутність сполуки BaNdInO_4 .

Поява в продуктах термообробки шихти спільно закристилізованих нітратів із співвідношенням Ba : La : Nd : In = 1 : 0,8 : 0,2 : 1 тетрагональної модифікації $\text{BaLa}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{InO}_4$ з ШПС

обумовлена, очевидно, поліморфним переходом ромбічної модифікації $BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ в тетрагональну при температурах синтезу. Причиною цього явища є ізоморфне заміщення атомів лантану на атоми неодиму, оскільки для незаміщеного $BaLaInO_4$ відома лише ромбічна модифікація. Втім природа цього поліморфного перетворення потребує додаткового дослідження.

Будова ШПС тетрагональної модифікації $BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ у цілому аналогічна ромбічній. Основними відмінностями будови ШПС тетрагональної модифікації $BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ від ромбічної є менший ступінь деформації поліедрів $(Ba,La,Nd)O_9$ і відсутність нахилу сусідніх октаедрів InO_6 один до одного ($\angle In-O1-In = 180^\circ$) (див. табл. 2).

Аналіз особливостей будови ШПС одношарового Ва-вмісного індату $BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ та одношарових Sr-вмісних індатів $SrLa_{1-x}Nd_xInO_4$ [9] і $SrLa_{1-x}Sm_xInO_4$ [10] показав протилежний характер змін довжини міжблокових відстаней $(A^{II}, Ln)-O$ та ступеня деформації міжблокових поліедрів $(A^{II}, Ln)O_9$ зі збільшенням ступеня ізовалентного заміщення атомів РЗЕ.

Це, очевидно, обумовлює відмінності фазового складу зразків, які утворюються внаслідок руйнації одношарової ШПС Ва- і Sr-вмісних індатів $A^{II}La_{1-x}Ln_xInO_4$. Зокрема, на відміну від Ва-вмісних індатів $BaLa_{1-x}Nd_xInO_4$, у випадку одношарової ШПС $SrLa_{1-x}Ln_xInO_4$ внаслідок збільшення міжблокової відстані між сусідніми одношаровими блоками октаедрів InO_6 зменшується міцність зв'язування сусідніх блоків. Це призводить до розриву зв'язку між блоками і перебудови відокремлених один від одного одношарових двовимірних фрагментів ШПС не в тривимірний перовськіт, як для $BaLa_{1-x}Nd_xInO_4$, а в ланцюжкову структуру типу $CaFe_2O_4$, у В-позиції якої одночасно розташовані атоми Ln^I та In [9, 10].

Таким чином, нами встановлено область існування фаз $BaLa_{1-x}Nd_xInO_4$ з ШПС і визначено будову ШПС фази $BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ зі ступенем заміщення атомів лантану (x), близьким до максимально можливого (0,25). Аналіз одержаних результатів дав можливість виявити характер впливу ізовалентного заміщення атомів лантану на атоми неодиму в індаті $BaLaInO_4$ на будову ШПС фаз $BaLa_{1-x}Nd_xInO_4$ і визначити структурні фактори, які обумовлюють руйнацію їх ШПС.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Александров К.С., Безносииков 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. Prado F., Manthiram A. Synthesis, crystal chemistry and electrical and magnetic properties of $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.8$). *J. Solid. State Chem.* 2001. **158**, № 2. P. 307–314. <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9111>
4. Kim I.S., Kawaji H., Itoh M., Nakamura T. Structural and dielectric studies on the new series of layered compounds, strontium lanthanum scandium oxides. *Mat. Res. Bull.* 1992. **27**, №. 10. P. 1193–1203. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90227-Q](https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90227-Q)
5. 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**, № 7. P. 800–803. <https://doi.org/10.2109/jcersj.101.800>
6. Kato S., Ogasawara M., Sugai M., Nakata S. Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite $La_{1-x}Sr_{1+x}InO_{4-d}$. *Solid State Ion.* 2002. **149**, № 1–2. P. 53–57. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00138-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00138-8)

7. Titov Yu., Nedilko S.G., Chornii V., Scherbatskii V., Belyavina N., Markiv V., Polubinskii V. Crystal structure and luminescence of layered perovskites $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$. *Solid State Phenomena*. 2015. **230**. P. 67–72. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.67>
8. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Бабарик А.А., Тимошенко М.В. Вплив складу на будову шаруватої перовскітоподібної структури індатів $\text{A}^{\text{II}}\text{LaInO}_4$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2017. № 4. С. 70–75. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.04.070>
9. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В., Наконечна О.І. Вплив заміщення атомів лантану на будову шаруватої структури індатів $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$. *Вопросы химии и химической технологии*. 2019. № 1. С. 67–72. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-122-1-67-72>
10. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В., Тимошенко М.В., Томазенко Л.В. Синтез та особливості будови шаруватої структури $\text{SrLa}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_4$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2019. № 1. С. 72–78. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.01.072>
11. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В., Наконечна О.І. Вплив складу на будову шаруватої структури $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$. *Вопросы химии и химической технологии*. 2019. № 3. С. 53–58. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-53-58>
12. 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>
13. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Краєвська Я.А. Синтез і кристалічна структура BaLaInO_4 та SrLnInO_4 (Ln = La, Pr). *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2009. № 10. С. 160–166.
14. Ruddlesden S. N., Popper P. New compounds of the K_2NiF_4 type. *Acta Crystallogr.* 1957. **10**, № 7. P. 538–539. <https://doi.org/10.1107/S0365110X57001929>
15. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976. **A32**. P.751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

Надійшло до редакції 04.02.2020

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. Prado, F. & Manthiram, A. (2001). Synthesis, crystal chemistry and electrical and magnetic properties of $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.8$). *J. Solid. State Chem.*, 158, No. 2, pp. 307-314. <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9111>
4. Kim, I. S., Kawaji, H., Itoh, M. & Nakamura, T. (1992). Structural and dielectric studies on the new series of layered compounds, strontium lanthanum scandium oxides. *Mat. Res. Bull.*, 27, No. 10, pp. 1193-1203. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90227-Q](https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90227-Q)
5. 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. Ceramic Soc. Jap.*, 101, No. 7, pp. 800-803. <https://doi.org/10.2109/jcersj.101.800>
6. Kato, S., Ogasawara, M., Sugai, M. & Nakata, S. (2002). Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{InO}_{4-d}$ *Solid State Ion.*, 149, No. 1-2, pp. 53-57. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00138-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00138-8)
7. 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>
8. Titov, Y. O., Belyavina, N. M., Slobodyanik, M. S., Babaryk, A. A. & Timoschenko, M. V. (2017). Influence of composition on organization of layered perovskite-like structure of indates $\text{A}^{\text{II}}\text{LaInO}_4$. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 4, pp. 70-75 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.04.070>
9. Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Slobodyanik, M. S., Chumak, V. V. & Nakonechna, O. I. (2019). Effect of isovalent substitution of lanthanum atoms on the slab structure of indates $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, No. 1, pp. 67–72 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-122-1-67-72>

10. Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Slobodyanik, M. S., Chumak, V. V., Timoschenko, M. V. & Tomazenko, L. V. (2019). Synthesis and structural features of slab structure $SrLa_{1-x}Sm_xInO_4$. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 1, pp. 72-78 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.01.072>
11. Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Slobodyanik, M. S., Chumak, V. V. & Nakonechna, O. I. (2019). Effect of composition on the $SrNdSc_{1-x}In_xO_4$ slab structure. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, No. 3, pp. 53-58 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-53-58>
12. 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>
13. Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S. & Krayevska, Ya. A. (2009). Synthesis and crystal structure of $BaLaInO_4$ and $SrLnInO_4$ (Ln = La, Pr). *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 10, pp. 160-166 (in Ukrainian).
14. Ruddlesden, S. N. & Popper, P. (1957). New compounds of the K_2NiF_4 type. *Acta Crystallogr.*, 10, No. 7, pp. 538-539. <https://doi.org/10.1107/S0365110X57001929>
15. Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.*, A32, pp. 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

Received 04.02.2020

Ю.А. Титов¹, Н.Н. Белявина¹, Н.С. Слободяник¹,
В.В. Чулак², М.В. Тимошенко¹, Т.Ю. Слива¹

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

² Житомирський державний університет ім. Івана Франка

E-mail: tit@univ.kiev.ua

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ ЛАНТАНА

НА СТРОЕНИЕ СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЫ ИНДАТОВ $BaLa_{1-x}Nd_xInO_4$

Методами рентгеновской порошковой дифрактометрии определены границы изовалентного замещения атомов лантана на атомы неодима в слоистой перовскитоподобной структуре индатов $BaLa_{1-x}Nd_xInO_4$: $0 \leq x \leq 0,25$. Структурные расчеты выполнены с использованием пакета программного обеспечения, содержащего полный комплекс алгоритмов Ритвельда, включая алгоритмы определения кристаллической структуры в многофазных образцах. Показано, что образец $BaLa_{1-x}Nd_xInO_4$ с $x = 0,2$ содержит две полиморфные модификации фазы $BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ со слоистой перовскитоподобной структурой: основную с ромбической сингонией (пространственная группа $Pbca$) и дополнительную с тетрагональной сингонией (пространственная группа $I4/mmm$). Кристаллическая структура обеих модификаций $BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ образована двумерными перовскитоподобными блоками, состоящими из слоя соединенных вершинами деформированных октаэдров InO_6 . Блоки разделены слоем полиэдров $(Ba,La,Nd)O_9$. Непосредственные связи $In-O-In$ между октаэдрами соседних блоков отсутствуют. Они связаны между собой посредством $-O-(Ba,La,Nd)-O-$ связей. Анализ особенностей строения ромбической модификации $BaLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$ показал, что изовалентное замещение атомов лантана на меньшие атомы неодима приводит к существенному (более чем в полтора раза) увеличению степени деформации межблочных полиэдров $(Ba,La,Nd)O_9$ и уменьшению длины межблочного расстояния $(Ba,La,Nd)-O_2$. Такие структурные изменения приводят к дестабилизации межблочной “сшивки” и являются одними из основных факторов разрушения слоистой перовскитоподобной структуры фаз $BaLa_{1-x}Nd_xInO_4$ при $x > 0,25$ и обуславливают отсутствие индата $BaNdInO_4$.

Ключевые слова: соединения $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ типа, слоистая перовскитоподобная структура, рентгеновская порошковая дифрактометрия, изоморфизм.

Yu.A. Titov¹, N.M. Belyavina¹, M.S. Slobodyanik¹,
V.V. Chumak², M.V. Timoschenko¹, T.Yu. Sliva¹

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv

²Zhytomyr Ivan Franko State University

E-mail: tit@univ.kiev.ua

EFFECT OF ISOVALENT SUBSTITUTION OF LANTHANUM ATOMS ON THE SLAB STRUCTURE OF BaLa_{1-x}Nd_xInO₄ INDATES

The boundary of the isovalent substitution of a lanthanum atom by a neodymium atom in the slab perovskite-like structure of BaLa_{1-x}Nd_xInO₄ indates ($0 \leq x \leq 0.25$) has been determined using the X-ray powder diffraction methods. The crystal structure calculations were performed by use of the software package containing a full complex of the Rietveld procedures, including the crystal structure determination in multiphase samples. As a result, it was shown that, in fact, the BaLa_{1-x}Nd_xInO₄ ($x = 0.2$) synthesis product contains two polymorphic modifications of a slab perovskite-like structure, namely: the main orthorhombic BaLa_{0.8}Nd_{0.2}InO₄ phase with space group *Pbca* and the additional tetragonal one with space group *I4/mmm*. It was shown that the crystal structure of each BaLa_{1-x}Nd_xInO₄ modification is formed by the two-dimensional perovskite-like blocks constructed from a slab of distorted InO₆ octahedra joined by their vertices. These blocks are separated by the slab of (Ba,L,Nd)O₉ polyhedra. Here, the blocks are connected through —O—(Ba,L,Nd)—O— bonds, while there are no direct In—O—In bonds between the octahedra of adjacent blocks. Analysis of the structural features of the orthorhombic BaLa_{0.8}Nd_{0.2}InO₄ modification has shown that the isovalent substitution of lanthanum atoms by smaller-size neodymium atoms leads as to a significant (more than one and a half times) increase in the deformation degree of the interblock (Ba,L,Nd)O₉ polyhedra, as well to a decrease in the (Ba,L,Nd)—O₂ interblock length. Such structural changes result in a destabilization of the interblock “stitching” and become one of the main destruction factors of the slab perovskite-like structure of the BaLa_{1-x}Nd_xInO₄ phases at $x > 0.25$ and cause the absence of the BaNdInO₄ indate.

Keywords: compounds of A_{n+1}B_nO_{3n+1} type, slab perovskite-like structure, X-ray powder diffraction, isomorphism.