

УДК 546.42"651"682

Ю.О. Тітов <sup>a</sup>, Н.М. Білявина <sup>a</sup>, М.С. Слободяник <sup>a</sup>, В.В. Чумак <sup>b</sup>, О.І. Наконечна <sup>a</sup>**ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ ЛАНТАНУ НА БУДОВУ ШАРУВАТОЇ СТРУКТУРИ ІНДАТІВ  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$** <sup>a</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка<sup>b</sup> Житомирський державний університет імені Івана Франка

Із застосуванням методів рентгенівської порошкової дифрактометрії визначені умови ізовалентного заміщення атомів Лантану на атоми Неодиму у шаруватій перовськітоподібній структурі індатів  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$ :  $0 \leq x \leq 0,8$ . Подальше збільшення ступеня заміщення атомів Лантану на атоми Неодиму в одношарових індатах  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$  приводить до руйнування шаруватої структури і утворення другої фази зі структурою типу  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , кількісний вміст якої зростає до  $\sim 100\%$  при  $x=1$ . Методом Рітвельда визначена ромбічна (просторова група  $Pbca$ ) кристалічна структура фаз складу  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$  зі ступенями заміщення атомів Лантану рівними 0,2, 0,4, 0,6 та 0,8. Кристалічна структура  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$  утворена двовимірними перовськітоподібними блоками, які складаються з шару сполучених вершинами деформованих октаєдрів  $\text{InO}_6$ . Блоки відокремлені шаром полієдрів  $(\text{Sr}, \text{La}, \text{Nd})\text{O}_9$ . Безпосередні зв'язки  $\text{In}-\text{O}-\text{In}$  між октаєдрами сусідніх блоків відсутні. Вони зв'язані між собою за допомогою  $-\text{O}_2-(\text{Sr}, \text{La}, \text{Nd})-\text{O}_2-$  зв'язків. Аналіз кристалохімічних параметрів синтезованих фаз показав, що при ізовалентному заміщенні атомів Лантану на менші атоми Неодиму в шаруватій структурі  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$  відбувається поступове зменшення ступеня деформації міжблокових полієдрів  $(\text{Sr}, \text{La}, \text{Nd})\text{O}_9$  та середньої відстані  $\text{In}-\text{O}$  в октаєдрах  $\text{InO}_6$  (за рахунок зменшення аксіальних відстаней  $\text{In}-\text{O}_2$ ), а також значно збільшується довжина міжблочних зв'язків  $(\text{Sr}, \text{La}, \text{Nd})-\text{O}_2$  (з 0,238(2) нм при  $x=0$  до 0,252(2) нм при  $x=0,8$ ). Збільшення відстані між перовськітоподібними блоками зменшує міцність їх зв'язування між собою, що врешті призводить до руйнування шаруватої перовськітоподібної структури і дає підстави для висновку, що саме цей фактор обумовлює обмеженість області твердих розчинів  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$  з шаруватою перовськітоподібною структурою ( $0 \leq x \leq 0,8$ ) та відсутність сполуки  $\text{SrNdInO}_4$ .

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

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-122-1-67-72

**Вступ**

Особливості будови шаруватої перовськітоподібної структури (ШПС) оксидних сполук загального складу  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n$  – число шарів октаєдрів  $\text{BO}_6$  в перовськітоподібному блоці) обумовлюють наявність у них комплексу практично важливих властивостей (фотокаталіз, іонообмінні-, резистивні-, люмінесцентні властивості тощо) [1–7], що робить задачу синтезу нових представників цього сімейства безсумнівно актуальною.

Підвищений інтерес до одношарових індієвмісних сполук типу  $\text{A}_2\text{BO}_4$  обумовлений наяв-

ністю у  $\text{A}^{\text{II}}\text{LaInO}_4$  іоннопровідних властивостей [3] та перспективою їх застосування в якості твердих електролітів, а також люмінесцентними властивостями  $\text{Sr}_{1,5}\text{Ln}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_4$  [4]. Проте, до цього часу для одношарових індатів залишаються нез'ясованими взаємозв'язки склад – будова ШПС, без знання яких неможливе 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  $\text{SrLaInO}_4$  на будову ШПС фаз  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$ .

### Методика експерименту

Синтез індатів  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$  здійснювався шляхом сумісної кристалізації (випаровування при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів нітратів стронцію, РЗЕ та In зі співвідношенням  $\text{Sr}:\text{La}:\text{Nd}:\text{In}=1:(1-x):x:1$  з наступним термообробленням одержаного продукту на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів нітрогену. Одержану таким способом шихту перетирали, пресували у вигляді дисків і піддавали термообробленню при 1570 К до досягнення незмінного фазового складу. Як вихідні у роботі використано водні розчини нітратів Sr, РЗЕ та In марок «х.ч.».

Рентгенівські дифракційні спектри полікристалічних зразків записано на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 в дискретному режимі (крок сканування  $0,02^\circ$ , експозиція в точці 7 с, інтервал кутів  $2\theta=18-82^\circ$ ) на мідному фільтрованому (дуговий графітовий монохроматор перед лічильником)  $\text{CuK}_\alpha$  випромінюванні. Кристалічна структура одержаних зразків визначена методом Рітвельда. Первинне оброблення дифракційних спектрів та структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу, як описано в роботі [8].

### Результати та їх обговорення

Результати рентгенофазового аналізу кристалічних продуктів термообробки шихти спільнозакристалізованих нітратів Sr, La, Nd та In показали, що фази  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$  з ШПС існують при  $0 \leq x \leq 0,8$ . Зразок валового складу  $\text{SrLa}_{0,1}\text{Nd}_{0,9}\text{InO}_4$  двофазний (фаза із ШПС + фаза зі структурою типу  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ), а домінуюча фаза зразка валового складу  $\text{SrNdInO}_4$  має структуру типу  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , у В-позиції якої одночасно розташовані атоми Nd та In.

Індексування дифрактограм для одержаних термообробкою шихти спільнозакристалізованих нітратів фаз  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$  з ШПС показало, що вони задовільно індексуються у ромбічній сингонії. Систематика погасань відбиттів вказує на належність кристалічної структури  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$  з ШПС до центросиметричної просторової групи Pbcа. Характер залежності об'ємів елементарних комірок фаз  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$  із ШПС від ступеня заміщення атомів Лантану відповідає закону Vegarda, що дозволяє розглядати їх як обмежений ряд твердих розчинів.

Виходячи з встановлених умов існування фаз з ШПС в системі  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$ , для вирішення поставленої задачі нами було виконано визначення будови ШПС для фаз  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$  зі ступенями заміщення атомів Лантану (x),

рівними 0,2, 0,4, 0,6 та 0,8.

Первинне оцінювання координат атомів для початкових моделей ШПС фаз  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$  проведено за структурними даними для індату  $\text{SrLaInO}_4$  (пр. гр. Pbcа) [9]. Співставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність. Результати уточнення побудованих в пр. гр. Pbcа моделей структури  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$  наведені в табл. 1–3. Встановлений при розрахунку структури склад зазначених фаз в межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

ШПС  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$  побудована з двовимірних (безкінечних в напрямках осей Y і Z) перовскітоподібних блоків товщиною в один шар деформованих октаєдрів  $\text{InO}_6$ , які розділені міжблоковим шаром полієдрів  $(\text{Sr},\text{La},\text{Nd})\text{O}_9$  і утримуються разом за допомогою зв'язків  $-\text{O}-$   $(\text{Sr},\text{La},\text{Nd})-\text{O}-$  (рис. 1). Сусідні блоки зсунуті один відносно одного вздовж діагоналі площини YZ на половину ребра перовскітового куба, а октаєдри  $\text{InO}_6$  в перовскітоподібному блоці ШПС  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$  мають чотири спільні вершини з октаєдрами того ж одношарового блоку.

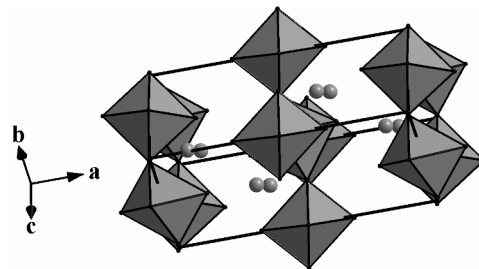


Рис. 1. Кристалічна структура  $\text{SrLa}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{InO}_4$  у вигляді октаєдрів  $\text{InO}_6$  та атомів Sr, La, Nd (кружечки)

В одношаровій ШПС  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$  катіони Sr та РЗЕ статистично розподілені в позиції 8c на межі перовскітоподібного блоку. Вісім атомів Оксигену полієдру  $(\text{Sr},\text{La},\text{Nd})\text{O}_9$  (чотири O1 та чотири O2 належать до того ж блоку, що і атоми  $(\text{Sr},\text{La},\text{Nd})$ , а дев'ятий атом Оксигену O2 є аксіальним аніоном октаєдру  $\text{InO}_6$  сусіднього перовскітоподібного блоку (рис. 2). Довжина цього міжблочного зв'язку  $(\text{Sr},\text{La},\text{Nd})-\text{O}2$  є найменшою ( $x=0,2$  та  $0,4$ ) або однією з найменших ( $x=0,6$  та  $0,8$ ) в полієдрах  $(\text{Sr},\text{La},\text{Nd})\text{O}_9$  ШПС  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$ .

Аналіз кристалографічних характеристик фаз  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$  та незаміщеного індату  $\text{SrLaInO}_4$  [9] показав, що входження в А-позицію ШПС  $\text{SrLaInO}_4$  менших, ніж атом Лантану,

Таблиця 1

Структурні дані  $SrLa_{1-x}Nd_xInO_4$

Позиція	Атом	Заповнення	$SrLa_{0,8}Nd_{0,2}InO_4$			$SrLa_{0,6}Nd_{0,4}InO_4$			$SrLa_{0,4}Nd_{0,6}InO_4$			$SrLa_{0,2}Nd_{0,8}InO_4$		
			X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
8c	Sr	0,5	0,1443(2)	0,9846(3)	0,9657(2)	0,1457(2)	0,9846(2)	0,9582(3)	0,1449(2)	0,9843(3)	0,9633(2)	0,1453(2)	0,9862(2)	0,9625(2)
8c	La	0,5	0,1443(2)	0,9846(3)	0,9657(2)	0,1457(2)	0,9846(2)	0,9582(3)	0,1449(2)	0,9843(3)	0,9633(2)	0,1453(2)	0,9862(2)	0,9625(2)
8c	Nd	0,5	0,1443(2)	0,9846(3)	0,9657(2)	0,1457(2)	0,9846(2)	0,9582(3)	0,1449(2)	0,9843(3)	0,9633(2)	0,1453(2)	0,9862(2)	0,9625(2)
4b	In	1	0,5	0	0	0,5	0	0	0,5	0	0	0,5	0	
8c	O1	1	0,027(2)	0,230(2)	0,224(2)	0,041(2)	0,245(3)	0,230(2)	0,037(2)	0,247(2)	0,247(2)	0,037(2)	0,249(2)	0,243(2)
8c	O2	1	0,327(3)	0,060(2)	0,045(2)	0,334(3)	0,040(2)	0,035(2)	0,340(3)	0,021(2)	0,050(2)	0,343(3)	0,014(2)	0,043(2)
Просторова група			Pbca (№ 61)			Pbca (№ 61)			Pbca (№ 61)			Pbca (№ 61)		
Періоди кристалічної решітки, нм			a=1,2585(2) b=0,5873(2) c=0,5862(2)			a=1,2527(2) b=0,5858(1) c=0,58567(8)			a=1,2509(4) b=0,5872(1) c=0,5859(2)			a=1,2512(4) b=0,5876(2) c=0,5862(1)		
Незалежні відбиття			133			132			132			132		
Загальний ізотропний B фактор (нм <sup>2</sup> )			-0,04(3)·10 <sup>-2</sup>			-0,59(5)·10 <sup>-2</sup>			-0,10(5)·10 <sup>-2</sup>			-0,26(4)·10 <sup>-2</sup>		
Фактор недостовірності R <sub>w</sub>			0,048			0,058			0,056			0,057		

атомів Неодиму приводить до наступних змін в її будові (табл. 2, 3, рис. 3, 4):

- значно збільшується довжина міжблотових зв'язків (Sr,La,Nd)-O<sub>2</sub>;
- зменшується ступінь деформації міжблотових поліедрів (Sr,La,Nd)O<sub>9</sub>;
- зменшується середня відстань In-O в октаедрах InO<sub>6</sub>;
- зменшуються аксіальні відстані In-O<sub>2</sub> в октаедрах InO<sub>6</sub>.

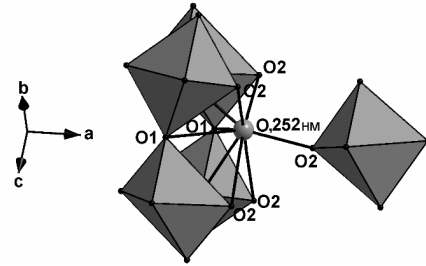


Рис. 2. Будова міжблокової границі в ШПС  $SrLa_{0,2}Nd_{0,8}InO_4$  у вигляді октаедрів  $InO_6$  та атомів Sr, La, Nd (кружечок)

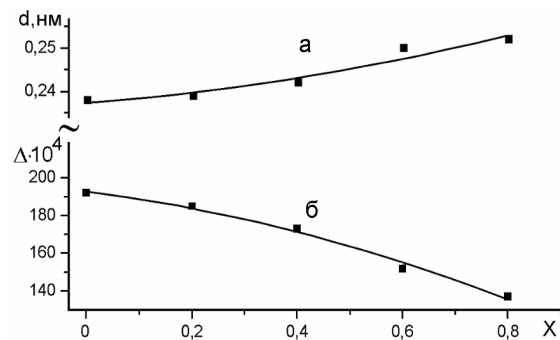


Рис. 3. Залежності довжини міжблотової відстані -O-(Sr,La,Nd)-O- (а) та ступеня деформації міжблотових поліедрів (Sr,La,Nd)O<sub>9</sub> в ШПС фаз  $SrLa_{1-x}Nd_xInO_4$  (б) від ступеня заміщення атомів Лантану

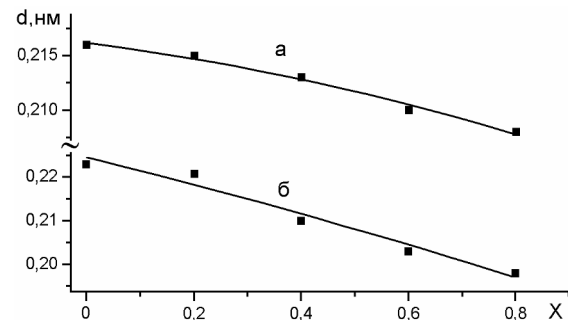


Рис. 4. Залежності довжини середньої відстані In-O в октаедрах  $InO_6$  (а) та відстані In-O<sub>2</sub> в октаедрах  $InO_6$  (б) в ШПС фаз  $SrLa_{1-x}Nd_xInO_4$  від ступеня заміщення атомів Лантану

Таблиця 2  
Міжатомні відстані (нм), та ступені деформації ( $\Delta$ ) полієдрів (Sr,Ln)O<sub>9</sub> в ШПС SrLa<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>InO<sub>4</sub>

Відстані	SrLaInO <sub>4</sub> [9]	SrLa <sub>0,8</sub> Nd <sub>0,2</sub> InO <sub>4</sub>	SrLa <sub>0,6</sub> Nd <sub>0,4</sub> InO <sub>4</sub>	SrLa <sub>0,4</sub> Nd <sub>0,6</sub> InO <sub>4</sub>	SrLa <sub>0,2</sub> Nd <sub>0,8</sub> InO <sub>4</sub>
	d, нм	d, нм	d, нм	d, нм	d, нм
Sr,Ln–O2	0,238(2)*	0,239(2)*	0,242(2)*	0,243(2)	0,246(3)
–O2	0,252(1)	0,251(1)	0,250(2)	0,250(2)*	0,252(2)*
–O2	0,252(2)	0,256(2)	0,266(2)	0,277(3)	0,282(2)
–O1	0,254(2)	0,256(1)	0,245(2)	0,243(2)	0,243(1)
–O1	0,262(1)	0,265(2)	0,257(2)	0,264(1)	0,263(2)
–O1	0,282(1)	0,273(1)	0,291(2)	0,292(2)	0,293(2)
–O1	0,320(3)	0,319(2)	0,328(3)	0,316(2)	0,318(2)
–O2	0,339(2)	0,343(3)	0,329(3)	0,320(2)	0,314(2)
–O2	0,347(3)	0,343(3)	0,339(2)	0,344(3)	0,341(2)
Середня відстань (Sr,Ln)–O	0,283	0,283	0,283	0,283	0,284
$\Delta$ (Sr,Ln)O <sub>9</sub>	$192 \cdot 10^{-4}$	$185 \cdot 10^{-4}$	$173 \cdot 10^{-4}$	$152 \cdot 10^{-4}$	$137 \cdot 10^{-4}$

Примітка: розрахунок ступеня деформації полієдрів MeO<sub>n</sub> виконано за формулою:  $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$ , де R<sub>i</sub> – відстані Me–O;  $\bar{R}$  – середня відстань Me–O; n – координаційне число [10]; \* – міжблокова відстань.

Таблиця 3  
Міжатомні відстані (нм), та ступені деформації ( $\Delta$ ) октаєдрів InO<sub>6</sub> в ШПС SrLa<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>InO<sub>4</sub>

Відстані	SrLaInO <sub>4</sub> [9]	SrLa <sub>0,8</sub> Nd <sub>0,2</sub> InO <sub>4</sub>	SrLa <sub>0,6</sub> Nd <sub>0,4</sub> InO <sub>4</sub>	SrLa <sub>0,4</sub> Nd <sub>0,6</sub> InO <sub>4</sub>	SrLa <sub>0,2</sub> Nd <sub>0,8</sub> InO <sub>4</sub>
	d, нм	d, нм	d, нм	d, нм	d, нм
In–O1	0,208(1)	0,209(1)	0,208(1)	0,213(1)	0,210(1)
–O1	0,208(1)	0,209(1)	0,208(1)	0,213(1)	0,210(1)
–O1	0,208(1)	0,209(1)	0,208(1)	0,213(1)	0,210(1)
–O1	0,216(2)	0,214(2)	0,220(2)	0,213(2)	0,215(2)
–O1	0,216(2)	0,214(2)	0,220(2)	0,213(2)	0,215(2)
–O2	0,223(2)	0,222(2)	0,210(2)	0,203(2)	0,198(2)
–O2	0,223(2)	0,222(2)	0,210(2)	0,203(2)	0,198(2)
Середня відстань In–O	0,216	0,215	0,213	0,210	0,208
$\Delta$ InO <sub>6</sub>	$8 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$12 \cdot 10^{-4}$

Збільшення відстані між перовськітоподібними блоками при зростанні вмісту менших за розмірами атомів Nd в складі фаз SrLa<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>InO<sub>4</sub> з ШПС зменшує міцність зв'язування блоків між собою, що врешті призводить до руйнування ШПС і дає підстави для висновку, що саме цей фактор обумовлює обмеженість області твердих розчинів SrLa<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>InO<sub>4</sub> з ШПС (0 ≤ x ≤ 0,8) та відсутність сполуки SrNdInO<sub>4</sub>. Зменшення середньої відстані In–O в октаєдрах InO<sub>6</sub> фаз SrLa<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>InO<sub>4</sub> з ШПС обумовлено зменшенням аксіальної відстані In–O2 в екваторіальній площині октаєдрів InO<sub>6</sub>. Оскільки міжблокові зв'язки –O2–(Sr,La,Nd)–O2– реалізуються через атоми O2, то їх зсув до атомів Індію і приводить до збільшення довжини міжблокових зв'язків (Sr,La,Nd)–O2. Можна очікувати, що аналогічний механізм руйнування ШПС фаз складу SrLa<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>InO<sub>4</sub> буде реалізовуватись і для інших Ln<sup>I</sup>.

### Висновки

Таким чином, в даній роботі встановлена область існування і природа фаз SrLa<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>InO<sub>4</sub> з ШПС та визначена будова ШПС фаз SrLa<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>InO<sub>4</sub> зі ступенями заміщення атомів Лантану, рівними 0,2, 0,4, 0,6 та 0,8. Аналіз одержаних результатів дозволив виявити характер впливу ізовалентного заміщення атомів Лантану на атоми Неодиму в індаті SrLaInO<sub>4</sub> на будову ШПС фаз SrLa<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>InO<sub>4</sub> та визначити структурні фактори, які обумовлюють руйнацію їх ШПС.

Знання залежностей кристалохімічних параметрів фаз SrLa<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>InO<sub>4</sub> від складу дає можливість їх контрольованого регулювання шляхом послідовного ізовалентного заміщення атомів А-позиції ШПС, що безсумнівно дозволить впливати на властивості фаз SrLa<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>InO<sub>4</sub>, оскільки для значної частини оксидних матері-

алів їх функціональні властивості в значній мірі обумовлені саме будовою кристалічної структури.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 231 с.
2. Schaak R.E., Mallouk T.E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions // *Chem. Mater.* – 2002. – Vol.14. – No. 4. – P.1455-1471.
3. *Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{InO}_{4-d}$*  / Kato S., Ogasawara M., Sugai M., Nakata S. // *Solid State Ionics.* – 2002. – Vol.149. – No. 1-2. – P.53-57.
4. *Crystal structure and luminescence of layered perovskites  $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$*  / Titov Yu., Nedilko S.G., Chornii V., Scherbatskii V., Belyavina N., Markiv V., Polubinskii V. // *Solid State Phenom.* – 2015. – Vol.230. – P.67-72.
5. Kim I.S., Nakamura T., Itoh M. Humidity sensing effects of the layered oxides  $\text{SrO}(\text{LaScO}_3)_n$  ( $n=1, 2, \infty$ ) // *J. Ceram. Soc. Jap.* – 1993. – Vol.101. – No. 7. – P.800-803.
6. Yang H.M., Shi J.X., Gong M.L. A new luminescent material,  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$  // *J. Alloys and Compd.* – 2006. – Vol.415. – No. 1-2. – P.213-215.
7. Green, orange, and magenta luminescence in strontium stannates with perovskite-related structures / Ueda K., Yamashita T., Nakayashiki K., Goto K., Maeda T., Furui K., Ozaki K., Nakachi Y., Nakamura S., Fujisawa M., Miyazaki T. // *Jap. J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol.45. – No. 9A. – P.6981-6983.
8. *Phase transformations at mechanical milling of the equiatomic Y–Cu powder mixture* / Dashevskiy M., Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N. // *Металлофізика и новейшие технологии.* – 2017. – Т.39. – № 4. – С.541-552.
9. *Синтез і кристалічна структура  $\text{BaLaInO}_4$  та  $\text{SrLnInO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$ )* / Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Краєвська Я.А. // *Доп. НАН України.* – 2009. – № 10. – С.160-166.
10. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr. A.* – 1976. – Vol.A32. – P.751-767.

Надійшла до редакції 10.11.2018

## EFFECT OF ISOVALENT SUBSTITUTION OF LANTHANUM ATOMS ON THE SLAB STRUCTURE OF INDATES $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$

Y.A. Titov <sup>a,\*</sup>, N.M. Belyavina <sup>a</sup>, M.S. Slobodyanik <sup>a</sup>, V.V. Chumak <sup>b</sup>, O.I. Nakonechna <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

<sup>b</sup> Zhytomyr Ivan Franko State University, Zhytomyr, Ukraine

\* e-mail: tit@univ.kiev.ua

*The conditions of isovalent substitution of lanthanum atoms with neodymium ones in slab perovskite-like structure of  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ) indates have been specified using X-ray powder diffraction methods. A further increase in a degree of substitution of lanthanum atoms with neodymium atoms in monoslab  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$  indates results in a destruction of slab structure and formation of a second phase with  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  structure type, the content of the second phase being increased up to ~100% at  $x=1$ . Orthorhombic (space group  $Pbca$ ) crystal structure of  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$  phases with the degree of lanthanum atoms substitution of 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8 have been determined using X-ray powder diffraction methods. The crystal structure of  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$  is formed by the two-dimensional perovskite-like blocks consisting of a slab of distorted  $\text{InO}_6$  octahedra joined by vertices. Blocks are separated by the slab of  $(\text{Sr}, \text{La}, \text{Nd})\text{O}_9$  polyhedra. There are no direct  $\text{In}-\text{O}-\text{In}$  bonds between the octahedra of adjacent blocks. They are connected through  $-\text{O}_2-(\text{Sr}, \text{La}, \text{Nd})-\text{O}_2$ -bonds. Analysis of the crystal-chemical parameters of the synthesized phases showed that a gradual reduction of the deformation degree of interblock  $(\text{Sr}, \text{La}, \text{Nd})\text{O}_9$  polyhedra and a decrease in the average  $\text{In}-\text{O}$  distance in  $\text{InO}_6$  octahedra (due to reduction of axial  $\text{In}-\text{O}_2$  distances) occur in the case of the isovalent substitution of lanthanum atoms with smaller neodymium atoms in a slab structure of  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$ . Also, the length of  $(\text{Sr}, \text{La}, \text{Nd})-\text{O}_2$  interblock bonds significantly increases (from 0.238(2) nm at  $x=0$  up to 0.252(2) nm at  $x=0.8$ ). An increase in the distance between perovskite-like blocks reduces a durability of their bonding which finally results in destruction of slab perovskite-like structure and allows drawing a conclusion that it is the factor that causes the limitation of area of  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ) solid solutions with slab perovskite-like structure and the absence of  $\text{SrNdInO}_4$  compound.*

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

## REFERENCES

1. Alexandrov K.C., Beznosikov B.V., *Perovskity. Nastoyashcheye i budushcheye* [Perovskites: present and future]. SO RAN Publishers, Novosibirsk, 2004. 231 p. (in Russian).
2. Schaak R.E., Mallouk T.E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions. *Chemistry of Materials*, 2002, vol. 14, pp. 1455-1471.
3. Kato S., Ogasawara M., Sugai M., Nakata S. Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{InO}_{4-d}$ . *Solid State Ionics*, 2002, vol. 149, pp. 53-57.

4. 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, vol. 230, pp. 67-72.

5. Kim I.-S., Nakamura T., Itoh M. Humidity sensing effects of the layered oxides  $\text{SrO}(\text{LaScO}_3)_n$  ( $n=1, 2, \infty$ ). *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1993, vol. 101, pp. 800-803.

6. Yang H.M., Shi J.X., Gong M.L. A new luminescent material,  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, vol. 415, pp. 213-215.

7. Ueda K., Yamashita T., Nakayashiki K., Goto K., Maeda T., Furui K., Ozaki K., Nakachi Y., Nakamura S., Fujisawa M., Miyazaki T. Green, orange, and magenta luminescence in strontium stannates with perovskite-related structures. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2006, vol. 45, part 1, no. 9A, pp. 6981-6983.

8. Dashevskiy M., Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N. Phase transformations in equiatomic Y–Cu powder mixture at mechanical milling. *Metalofizika i Noveishie Tekhnologii*, 2017, vol. 39, no. 4, pp. 541-552.

9. Titov Y.O., Belyavina N.M., Markiv V.Ya., Slobodyanik M.S., Krayevska Ya.A. Syntez i krystalichna struktura  $\text{BaLaInO}_4$  i  $\text{SrLnInO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La, Pr}$ ) [Synthesis and crystal structure of  $\text{BaLaInO}_4$  and  $\text{SrLnInO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La, Pr}$ )]. *Dopovidi Natsionalnoi Akademii Nauk Ukrainy*, 2009, no. 10, pp. 160-166. (in Ukrainian).

10. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, vol. 32, pp. 751-767.