

Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, О.І.Наконечна, Н.Ю. Струтинська

Синтез та кристалічна структура двошарових індатів $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна, lesnak4@gmail.com;
olesya.nakonechna@knu.ua

Встановлені умови ізовалентного заміщення атомів Ba на атоми Sr в А-позиції двошарової перовськітоподібної структури $BaNd_2In_2O_7$ по типу $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$: $0 \leq x \leq 0,22$. Методом Рітвельда визначена тетрагональна (пр. гр. $P4_2/mnm$) кристалічна структура індатів $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ з $x = 0,1$ та $0,2$. Основою структури $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ є двовимірні (нескінчені в площині XY) перовськітоподібні блоки з двох шарів сполучених вершинами деформованих октаедрів InO_6 . Сусідні блоки розділені шаром поліедрів NdO_9 і зв'язані між собою за допомогою зв'язків $O - Nd - O$. Виявлені кореляції між ступенем заміщення атомів Ba, довжиною міжблокової відстані $Nd - O_2$ та ступенем деформації октаедрів InO_6 і поліедрів NdO_9 . Встановлено, що ізовалентне заміщення атомів Ba атомами Sr приводить до зменшення міжблокової відстані $Nd - O_2$, що наближає будову двовимірної шаруватої структури до будови тривимірної перовскіту і є одним із основних факторів руйнування шаруватої структури $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ при $x > 0,22$.

Ключові слова: сполуки типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, шарувата перовськітоподібна структура, міжблокова відстань, деформація поліедрів.

Подано до руки 2.01.2022; прийнято до редакції 24.06.2022.

Вступ

Представники сімейства сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) володіють надзвичайно широким спектром фізико-хімічних властивостей, який включає, зокрема, значний магнітоопір, електропровідні, іоннообмінні та люмінесцентні властивості, надпровідність, каталітичну активність та ряд інших [1-8]. Наявність цих властивостей у сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ в значній мірі обумовлена особливостями будови їх ШПС, в якій перовськітоподібні блоки з n шарів сполучених вершинами октаедрів BO_6 перемежаються шарами поліедрів AO_9 [1, 9-15].

До числа факторів, які суттєво впливають на властивості оксидних функціональних матеріалів, належить деформованість їх кристалічної структури. Серед представників сімейства Руддлсдена – Поппера типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ значна розмірна невідповідність А - і В – підграток ШПС має місце у

двошарових індатів $BaLn_2In_2O_7$ ($Ln = La - Nd$). В А - позиції ШПС цих сполук знаходяться катіони Ln^{3+} (поліедри LnO_9), у В – позиції ШПС розташовані великі катіони In^{3+} (октаедри InO_6), та Ba^{2+} (кубооктаедри BaO_{12}) [11,12].

Одним із шляхів регулювання деформованості ШПС та, відповідно, властивостей сполук та фаз типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ є ізоморфні заміщення атомів в їх структурі. З точки зору величини розмірної невідповідності А- і В-підграток ШПС найбільший інтерес представляє індат $BaNd_2In_2O_7$. Проте на даний час відсутні будь які дані щодо впливу ізоморфних заміщень на особливості будови ШПС фаз на його основі.

Мета даної роботи - визначення впливу ізовалентного заміщення атомів Ba в ШПС $BaNd_2In_2O_7$ на особливості будови двошарової ШПС індатів $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$.

I. Методика експериментального дослідження

Одержання індатів $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ проводилося шляхом спільної кристалізації (випарювання при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів ацетату Ва та нітратів Sr, Nd і In із співвідношенням $Ba : Sr : Nd : In = 1 - x : x : 2 : 2$ з наступною термообробкою одержаного продукту на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів Нітрогену. Отриману таким чином шихту запресовували в диски і піддавали багатостадійній термообробці при 1570K (з перетиранням та перепресовкою зразків після кожної стадії термообробки) до досягнення незмінного фазового складу. Як вихідні у роботі використані ацетат Ва та нітрати Sr, Nd і In марок “хч”.

Рентгенівські дифракційні спектри полікристалічних зразків записано на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 в дискретному режимі (крок сканування $0,02^\circ$, експозиція в точці 5 секунд, інтервал кутів $2\theta = 15 - 67^\circ$) на мідному фільтрованому (дуговий графітовий монохроматор перед лічильником) CuK_α випромінюванні. Кристалічна структура одержаних зразків визначена методом Рітвельда. Первинна обробка дифракційних спектрів та структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу, як описано в [16].

II. Результати експериментального дослідження

Рентгенографічне дослідження меж ізвалентного заміщення атомів Ва на атоми Sr в ШПС $BaNd_2In_2O_7$ показало існування досить вузької ($0 \leq x \leq 0,22$) області індатів $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ з ШПС (рис. 1), на відміну від такої для індатів складу $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ ($0 \leq x \leq 0,75$) [14]. Ймовірною причиною меншої ізоморфної ємності ШПС $BaNd_2In_2O_7$ порівняно з ШПС $BaLa_2In_2O_7$ є зростання розмірної невідповідності А- і В-підґраток ШПС $BaLn_2In_2O_7$ зі зменшенням розміру атому РЗЕ. Зразки $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ з $x = 0,3$ та $0,4$ неодноразові і містять ряд додаткових фаз, основною з яких є фаза зі структурою перовськіту (вірогідно на основі $NdInO_3$).

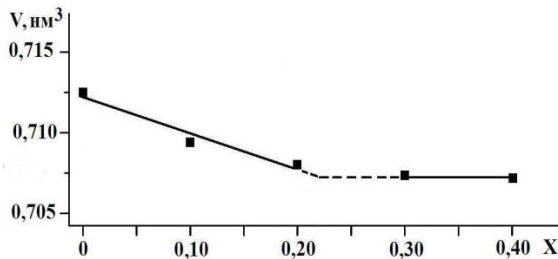


Рис. 1. Залежність об'єму елементарних комірок індатів $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ з ШПС від ступеня заміщення атомів Ва (значення x).

За об'єкти дослідження впливу ізвалентного заміщення атомів Ва на особливості будови ШПС були вибрані індати складу $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ з $x = 0,1$ і $0,2$.

Дифрактограми $Ba_{0,9}Sr_{0,1}Nd_2In_2O_7$ та $Ba_{0,8}Sr_{0,2}Nd_2In_2O_7$ подібні до дифрактограми двошарового $BaNd_2In_2O_7$ [11], а їх індексування показало належність ШПС $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ ($x = 0,1$ і $0,2$) до тетрагональної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах вказує на наступні можливі просторові групи: центросиметричну $P4_2/mnm$ або нецентросиметричні $P4n2$ і $P4_2nm$. Тест на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання ІАГ : Nd - лазера показав, що відносна інтенсивність сигналу $I_{2\omega}$ для $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ з $x = 0,1$ і $0,2$ не перевищує $0,01 I_{2\omega}$ для нецентросиметричної сполуки $La_4Ti_4O_{14}$ із ШПС. Така величина $I_{2\omega}$ однозначно вказує на належність їх кристалічної структури до центросиметричної просторової групи $P4_2/mnm$.

Враховуючи подібність дифрактограм індатів $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ з ШПС та індату $BaNd_2In_2O_7$, первинна оцінку координатних параметрів атомів для початкових моделей структур $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ проведена за відомими структурними даними для $BaNd_2In_2O_7$ із двошаровою ШПС [11] (пр.гр. $P4_2/mnm$ (136)) із локалізацією великих атомів Ва і Sr в центрі перовськітоподібного блоку в поліедрах $(Ba,Sr)O_{12}$, а менших атомів Nd на межі блоку в поліедрах NdO_9 . Співставлення експериментальних і розрахованих інтенсивностей відбиттів для цих моделей структури показало їх задовільну збіжність.

Результати уточнення координатних та теплових параметрів структур ізвалентнозаміщених індатів $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ та інші структурні дані представлено на рис. 2 та в табл. 1. Уточнені при розрахунках структури складу індатів $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ в межах похибки визначення відповідають експериментально заданим.

Основними структурними одиницями ШПС $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ ($x = 0,1$ та $0,2$) є двовимірні (нескінчені в площині XY) перовськітоподібні блоки, кожен з яких складається з двох шарів деформованих октаєдрів InO_6 (рис. 3а). Октаєдри InO_6 в блоках з'єднані лише вершинами, причому кожний октаєдр має п'ять спільних вершин з суміжними октаєдрами одного і того ж блоку. В напрямку діагоналі площини XY сусідні блоки зміщені один відносно іншого на півребра перовськітового кубу і чергуються один з одним вздовж вісі Z.

Суміжні перовськітоподібні блоки в ШПС $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ розділені шаром поліедрів NdO_9 і утримуються разом за допомогою міжблокових зв'язків $-O-Nd-O-$. Вісім із дев'яти атомів Оксигену поліедру NdO_9 (чотири O2, два O3, один O4 та один O5) належать до того ж блоку, що і атоми Nd, а один атом Оксигену (O2) належить до сусіднього блоку (рис. 3б). При цьому довжина зазначеного міжблокового зв'язку $Nd-O_2$ ($0,217(2) - 0,214(1)$ нм) найменша серед усіх зв'язків поліедру NdO_9 , а його довжина наближається до мінімально відомих відстаней $Nd-O$. Це свідчить про неможливість знаходження значно більших (ніж атоми Nd) атомів Ва та Sr в ШПС $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ в позиції 8j в поліедрах MeO_9 між перовськітоподібними блоками і корелює з даними робіт [11,12] про повністю впорядкований характер розподілу атомів Ва та РЗЕ в ШПС $BaLn_2In_2O_7$.

Слід зазначити, що із дев'яти атомів Оксигену поліедру NdO_9 два атоми O2 розташовані на значно

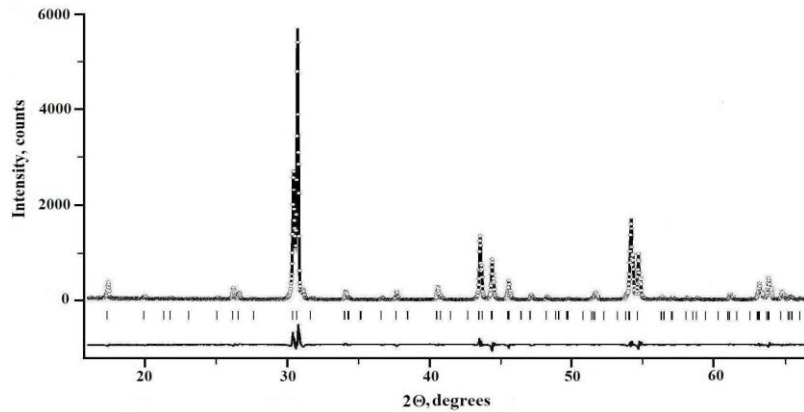


Fig. 2. Experimental (circles), calculated (solid) and difference (the lowest line) diffraction pattern of $Ba_{0,8}Sr_{0,2}Nd_2In_2O_7$ indat (CuK α radiation).

Таблиця 1

Кристаліграфічні дані $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ з ШПС.

Атом	Позиція	$Ba_{0,9}Sr_{0,1}Nd_2In_2O_7$				$Ba_{0,8}Sr_{0,2}Nd_2In_2O_7$			
		*	X	Y	Z	*	X	Y	Z
Ba	4f	0,9	0,2511(2)	0,2511(2)	0	0,8	0,2489(2)	0,2489(2)	0
Sr		0,1				0,2			
Nd	8j	1	0,2738(2)	0,2738(2)	0,1858(2)	1	0,2735(2)	0,2735(2)	0,1865(2)
In	8j	1	0,2660(2)	0,2660(2)	0,3980(3)	1	0,2681(3)	0,2681(3)	0,3961(3)
O1	4g	1	0,775(3)	0,225(3)	0	1	0,775(2)	0,225(2)	0
O2	8j	1	0,180(2)	0,180(2)	0,285(3)	1	0,181(3)	0,181(3)	0,284(3)
O3	8h	1	0	0,5	0,107(2)	1	0	0,5	0,113(2)
O4	4e	1	0	0	0,129(2)	1	0	0	0,130(2)
O5	4e	1	0	0	0,397(3)	1	0	0	0,400(3)
Пр. група		$P4_2/mnm$ (136)				$P4_2/mnm$ (136)			
Параметри крист. гратки (нм)		a = 0,58891(5) c = 2,0454(3)				a = 0,58864(4) c = 2,0434(2)			
Незалежні відбиття		86				86			
Загальний ізотропний В фактор (нм ²)		0,25(6) · 10 ⁻²				0,42(9) · 10 ⁻²			
Параметр текстури		0,911(9) вісь текстури [001]				0,71(1) вісь текстури [001]			
Фактор недостовірності, R _w		0,043				0,061			

*- заповнення позиції

більших відстанях (0,356(3) – 0,355(2) нм (табл. 2)) від атому Nd ніж решта, тому (з врахуванням наявності одного дуже короткого міжблочного зв'язку Nd – O2) координаційне число центральних атомів в поліедри NdO_9 можна розглядати як 1 +6+2.

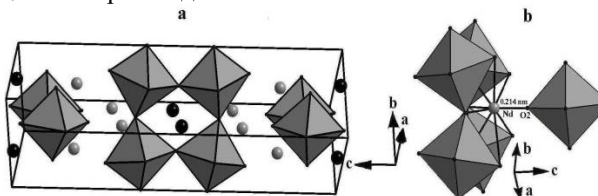


Рис. 3. Кристалічна структура $Ba_{0,9}Sr_{0,1}Nd_2In_2O_7$ у вигляді октаедрів InO_6 та атомів Ba і Sr (чорні кружечки) та атомів Nd (сірі кружечки) (а); будова міжблокової границі в ШПС $Ba_{0,8}Sr_{0,2}Nd_2In_2O_7$ у вигляді октаедрів InO_6 та атомів Nd (сірий кружечок) (б).

Атоми Ba та Sr в ШПС $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ знаходяться лише в позиції 4f у великих

внутрішньблокових пустотах перовскітоподібного блоку, де їх координаційний поліедр являє собою деформований кубооктаедр $(Ba,Sr)O_{12}$.

Аналіз одержаних в даній роботі даних про структуру індатів $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ ($x = 0,1$ і $0,2$) та індату $BaNd_2In_2O_7$ [11] показав, що поступова заміна атомів Ba на атоми Sr в кубооктаедрах AO_{12} перовскітового блоку ШПС призводить до зменшення довжини міжблокової відстані Nd – O2 (зближення суміжних перовскітоподібних блоків один до одного) та до збільшення ступеня деформації октаедрів InO_6 (рис. 4а, табл. 2). Значення ступеня деформації поліедрів NdO_9 незначно зростають зі збільшенням ступеня заміщення атомів Ba (рис. 4б), проте слід відзначити, що навіть для незаміщеного $BaNd_2In_2O_7$ значення ΔNdO_9 вже є одним із найбільших серед сполук сімейства Руддлсдена – Поппера.

Таблиця 2

Міжатомні відстані (нм) та ступінь деформації (Δ) поліедрів MeO_n в ШПС $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0,1$ і $0,2$).

$\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ [11]		$\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$		$\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$	
Поліедр BaO_{12}		Поліедр $(\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})\text{O}_{12}$		Поліедр $(\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{O}_{12}$	
Атом- атом	Відстані	Атом- атом	Відстані	Атом- атом	Відстані
Ba – 2O1	0,286(3)	Ba – 2O1	0,281(2)	Ba – 2O1	0,279(2)
Ba – 4O3	0,306(2)	Ba – 4O3	0,302(1)	Ba – 4O3	0,311(2)
Ba – 2O5	0,295(2)	Ba – 2O5	0,296(2)	Ba – 2O5	0,292(2)
Ba – 2O1	0,306(3)	Ba – 2O1	0,309(1)	Ba – 2O1	0,310(2)
Ba – 2O4	0,342(1)	Ba – 2O4	0,337(3)	Ba – 2O4	0,337(3)
Ba – $\text{O}_{\text{сеп.}}$	0,307	$(\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}) - \text{O}_{\text{сеп.}}$	0,305	$(\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}) - \text{O}_{\text{сеп.}}$	0,307
Δ	$32 \cdot 10^{-4}$	Δ	$31 \cdot 10^{-4}$	Δ	$35 \cdot 10^{-4}$
Поліедр NdO_9		Поліедр NdO_9		Поліедр NdO_9	
Nd – 1O2*	0,223(2)	Nd – 1O2*	0,217(2)	Nd – 1O2*	0,214(1)
Nd – 1O5	0,248(1)	Nd – 1O5	0,253(2)	Nd – 1O5	0,258(1)
Nd – 2O2	0,247(1)	Nd – 2O2	0,248(1)	Nd – 2O2	0,249(2)
Nd – 1O4	0,258(1)	Nd – 1O4	0,256(2)	Nd – 1O4	0,255(2)
Nd – 2O3	0,262(3)	Nd – 2O3	0,264(3)	Nd – 2O3	0,257(1)
Nd – 2O2	0,356(2)	Nd – 2O2	0,356(3)	Nd – 2O2	0,355(2)
Nd – $\text{O}_{\text{сеп.}}$	0,273	Nd – $\text{O}_{\text{сеп.}}$	0,274	Nd – $\text{O}_{\text{сеп.}}$	0,272
Δ	$279 \cdot 10^{-4}$	Δ	$282 \cdot 10^{-4}$	Δ	$287 \cdot 10^{-4}$
Поліедр InO_6		Поліедр InO_6		Поліедр InO_6	
In – 1O4	0,210(1)	In – 1O4	0,203(2)	In – 1O4	0,200(1)
In – 2O3	0,209(2)	In – 2O3	0,209(1)	In – 2O3	0,210(1)
In – 1O1	0,210(1)	In – 1O1	0,209(1)	In – 1O1	0,212(2)
In – 1O5	0,215(2)	In – 1O5	0,222(2)	In – 1O5	0,223(2)
In – 1O2	0,236(2)	In – 1O2	0,242(2)	In – 1O2	0,240(1)
In – $\text{O}_{\text{сеп.}}$	0,215	In – $\text{O}_{\text{сеп.}}$	0,216	In – $\text{O}_{\text{сеп.}}$	0,216
Δ	$20 \cdot 10^{-4}$	Δ	$37 \cdot 10^{-4}$	Δ	$35 \cdot 10^{-4}$

*- міжблокова відстань.

Зменшення відстані між двошаровими перовськітоподібними блоками наближає будову двовимірної ШПС до будови тривимірного, термодинамічно більш стабільного перовськіту, що призводить до дестабілізації ШПС і дає підстави для висновку, що саме цей фактор обумовлює обмеженість області твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС та відсутність сполуки $\text{SrNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС. Вищенаведене підтверджується появою фази зі структурою перовськіту в

неоднофазних зразках $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ з $x > 0,22$.

Збільшення ступеня деформації октаедрів InO_6 в ШПС $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ при збільшенні ступеня ізовалентного заміщення обумовлено очевидно різними розмірами катіону Sr^{2+} (0,158 нм) порівняно з катіоном Ba^{2+} (0,175 нм) [17].

Слід відзначити, що входження атомів Sr в ШПС $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ не призводить до зміни типу сингонії та просторової групи вихідної незаміщеної сполуки, в той час як у індатів $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ відбувається

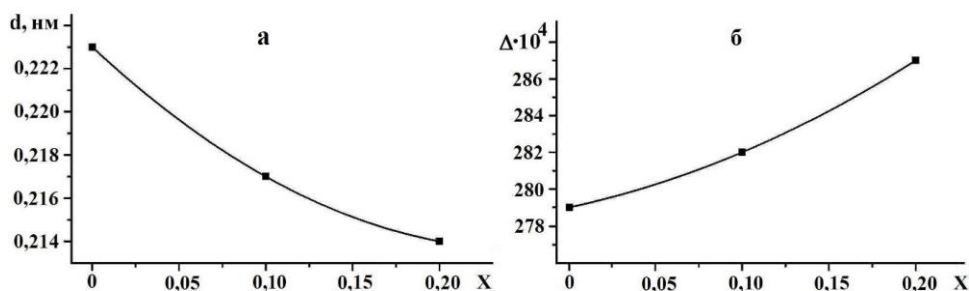


Рис. 4. Залежності довжини міжблокового зв'язку Nd – O2 (а) та ступеня деформації міжблокових поліедрів NdO_9 (б) в ШПС $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ від ступеня заміщення атомів Ba (значення x).

пониження сингонії до ромбічної (пр. гр. *Fmmm*) [14]. Проте для обох твердих розчинів $Ba_{1-x}Sr_xLn_2In_2O_7$ ($Ln = La, Nd$) має місце аналогічний характер впливу заміщення атомів Ba на атоми Sr на параметри поліедрів $(Ba,Sr)O_{12}$, LnO_9 та InO_6 .

системі $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ та встановити взаємозв'язки склад – особливості будови ШПС індатів $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$, що надалі може бути використано для регулювання їх структурнозалежних властивостей.

Висновки

Таким чином, в даній роботі встановлені умови ізовалентного заміщення атомів Ba в індаті $BaNd_2In_2O_7$ по типу $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ ($0 \leq x \leq 0,22$), визначена будова ШПС індатів $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ зі ступенями заміщення атомів Ba $x = 0,1$ та $0,2$. Аналіз одержаних даних дозволив виявити структурні фактори, які обмежують область існування ШПС в

Тітов Ю.О. – д.х.н., с.н.с., провідний науковий співробітник хімічного факультету;

Білявіна Н.М. – к.ф.-м.н., с.н.с., старший науковий співробітник фізичного факультету;

Слободяник М.С. – член-кореспондент НАН України, д.х.н., професор, завідувач кафедри неорганічної хімії;

Наконежна О.І. – д.ф.-м.н., с.н.с., старший науковий співробітник фізичного факультету;

Струтинська Н.Ю. – д.х.н., асистент хімічного факультету.

- [1] K.S. Aleksandrov, B.V. Beznosikov, Perovskites. Present and Future (RAS, Novosibirsk, 2004).
- [2] S. Kamimura, H. Yamada, Chao-Nan Xu, Appl. Phys. Lett. 101(9), 91 (2012); <https://doi.org/10.1063/1.4749807>.
- [3] Yu. Titov, S.G. Nedilko, V. Chornii, V. Scherbatskii, N. Belyavina, V. Markiv, V. Polubinskii, Solid State Phenomena 230, 67 (2015); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.67>.
- [4] I.S. Kim, T. Nakamura, M. Itoh, J. Ceram. Soc. Jap. 101(1175), 800 (1993); <https://doi.org/10.2109/jcersj.101.800>.
- [5] S. Kato, M. Ogasawara, M. Sugai, S. Nakata, Sol. St. Ionics 149(1-2), 53 (2002); [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(02\)00138-8](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(02)00138-8).
- [6] K. Shimizu, S. Itoh, T. Hatamachi, T. Kodama, M. Sato, K. Toda, Chem Mater. 17(20), 5161 (2005); <https://doi.org/10.1021/cm050982c>.
- [7] P.D. Battle, J.C. Burley, D.J. Gallon, C.P. Grey, J. Sloan, J. Solid State Chem. 177(1), 119 (2004); [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00333-5](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00333-5).
- [8] M.V. Lobanov, M. Greenblatt, E.N. Caspi, J.D. Jorgensen, D.V. Sheptyakov, et al., J. Phys: Condens Matter. 16(29), 5339 (2004); <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/29/023>.
- [9] R.E. Schaak, T.E. Mallouk, Chem Mater. 14(4), 1455 (2002); <https://doi.org/10.1021/cm010689m>.
- [10] Y.A. Titov, N.N. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna, N.Y. Strutynska, French-Ukrainian Journal of Chemistry 7(1), 10 (2019); <https://doi.org/10.17721/fujcV7I1P10-15>.
- [11] Y.A. Titov, N.M. Belyavina, V.Y. Markiv, M.S. Slobodyanik, Y.A. Kraevska, V.P. Yaschuk, Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine (1), 148 (2010); <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/19268>.
- [12] M. Caldes, C. Michel, T. Rouillon, M. Hervieu, B. Raveau, J. Materials Chemistry 12(3), 473 (2002); <https://doi.org/10.1039/B108987K>.
- [13] Y. Titov, N. Belyavina, M. Slobodyanik, O. Nakonechna, N. Strutynska, M. Tymoshenko, Open Chemistry 18(1), 1294 (2020); <https://doi.org/10.1515/chem-2020-0090>.
- [14] Y.A. Titov, N.M. Belyavina, M.S. Slobodyanik, V.V. Chumak, Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine (6), 95 (2016); <http://dx.doi.org/10.15407/dopovidi2016.06.095>.
- [15] Y.A. Titov, N.M. Belyavina, M.S. Slobodyanik, V.V. Chumak, O.I. Nakonechna, Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii (6), 228 (2019); <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-228-235>.
- [16] M. Dashevskiy, O. Boshko, O. Nakonechna, N. Belyavina, Metallfizika Noveishie Tekhnologii 39(4), 541 (2017); <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>.
- [17] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A32, 751 (1976); <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.

Y.A. Titov, N.N. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna, N.Yu. Strutynska

Synthesis and crystal structure of two-slab $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ indates

Taras Shevchenko national university of Kyiv, 64/13 Volodymyrska Str., 01601, Kyiv, Ukraine,
lesnak4@gmail.com; olesya.nakonechna@knu.ua

The conditions of isovalent substitution of Ba atoms by Sr atoms in the A-position of the $BaNd_2In_2O_7$ two-slab perovskite-like structure of $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ type are established: $0 \leq x \leq 0.22$. The tetragonal ($P4_2/mnm$) crystal structure of $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ indates with $x = 0.1$ and 0.2 was determined by the Rietveld method. $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ structure is based on two-dimensional (infinite in the XY plane) perovskite-like blocks of two slabs connected by vertices of deformed InO_6 octahedra. Neighboring blocks are separated by a slab of NdO_9 polyhedra and interconnected by O – Nd – O bonds. It is found that isovalent substitution of Ba atoms by Sr atoms reduces the Nd – O2 interblock distance, which brings the structure of two-dimensional slab structure closer to the structure of three-dimensional perovskite and is one of the main factors of destruction of $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ slab structure at $x > 0.22$.

Keywords: compounds of $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ type, slab perovskite-like structure, interblock distance, polyhedron deformation.