

Ю.О. Тітов¹, Н.М. Білявина¹, М.С. Слободяник¹, О.І.Наконечна²,
Н.Ю. Струтинська¹, В.В. Чумак³

Вплив ізовалентного заміщення на будову двошарових індатів $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

²Лабораторія досліджень поверхні та технологій покриттів, ЕМРА – Швейцарська федеральна лабораторія матеріалознавства і технологій, Дюбендорф, Швейцарія lesnak4@gmail.com

³Житомирський державний університет імені Івана Франка, Житомир, Україна

Методами рентгенівської порошкової дифракції встановлені умови ізовалентного заміщення атомів Nd на атоми Sm в А-позиції двошарової перовськітоподібної структури $BaNd_2In_2O_7$ по типу $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$: $0 \leq x \leq 1,8$. Методом Рітвельда визначена тетрагональна (просторова група $P4_2/mnm$) кристалічна структура фаз $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ зі ступенями заміщення атомів Nd рівними 0,5, 1,0, 1,5 і 1,8. Основою кристалічної структури $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ є двовимірні (нескінчені в площині XY) перовськітоподібні блоки, які складаються з двох шарів сполучених вершинами деформованих октаєдрів InO_6 . Атоми Ba локалізовані лише в позиції 4f всередині перовськітоподібного блоку, а атоми РЗЕ лише в позиції 8j на межі перовськітоподібних блоків. Сусідні перовськітоподібні блоки розділені шаром полієдрів LnO_9 та утримуються разом міжблоковими зв'язками - O - Ln - O - . Встановлено, що ізовалентне заміщення атомів Nd на менші за розміром атоми Sm приводить до зменшення довжини міжблокової відстані Ln – O₂ (з 0,230(2) нм до 0,206(2) нм) та до збільшення ступеня деформації міжблокових полієдрів LnO_9 , внутрішньоблокових полієдрів BaO_{12} та октаєдрів InO_6 . Такі структурні зміни дестабілізують міжблокову «зшивку» і є одними із основних факторів руйнування шаруватої перовськітоподібної структури фаз $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ при $x > 1,8$. Одержані дані можуть бути використані для цілеспрямованого регулювання структурно залежних властивостей матеріалів на основі індату $BaNd_2In_2O_7$.

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

Подано редакції 04.11.2022; прийнято до друку 14.12.2022.

Вступ

Серед гомологічних рядів сполук з ШПС виділяється сімейство сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($A=Sr, Ba, Ca, Ln, Na, K; B=Al, Ga, Fe, Ni, Cr, Sc, In, Ti, Sn, Zr, Hf, Pb, Mn$; n (число шарів октаєдрів BO_6 в блоці) = 1 – 3), представникам якого притаманний комплекс електрофізичних, оптичних та каталітичних властивостей [1-8]. Одним із поширених шляхів регулювання характеристик оксидних сполук та матеріалів на їх основі є ізоморфне заміщення атомів в різних кристалографічних позиціях. Характер його впливу на будову сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ досить

детально встановлений для Sr – вмісних сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з ШПС [9,10].

Для Ba, Ln-вмісних представників сімейства $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з двошаровою ШПС взаємозв'язки склад – будова встановлено, в основному для La-вмісних сполук: $BaLa_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ [11], $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ [12], $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ [13], а також для $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ [14].

Серед відомих двошарових індатів $BaLn_2In_2O_7$ ($Ln=La-Nd$) [15,16] індат $BaNd_2In_2O_7$ характеризується найбільшою розмірною невідповідністю А- і В-піддраток ШПС, яка чинить суттєвий вплив на властивості індивідуальних сполук

та ізоморфнозаміщених фаз на їх основі.

В ШПС $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ міжблоковий шар поліедрів NdO_9 „зшиває” суміжні двошарові перовськітоподібні блоки між собою. Проте, до останнього часу характер впливу ізовалентного заміщення атомів Nd на особливості будови ШПС фаз на основі $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ залишався невизначеним.

Мета даної роботи - визначення умов ізовалентного заміщення атомів Nd в ШПС $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ по типу $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ та дослідження його впливу на особливості будови двошарової ШПС індатів $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$.

I. Матеріали і методи

Синтез індатів $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ проводився шляхом спільної кристалізації (випаровування при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів солей Ba, Nd, Sm та In зі співвідношенням $\text{Ba:Nd:Sm:In} = 1:2-x:x:2$, з наступною термообробкою одержаного продукту на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів Нітрогену. Отриману таким способом шихту перетирали, пресували у вигляді дисків та піддавали термообробці при 1570 К до досягнення незмінного фазового складу. Як вихідні у роботі використано нітрати Nd, Sm, In та ацетат Ba марок “хч”.

Рентгенівські дифракційні спектри полікристалічних зразків записано на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 в дискретному режимі (крок сканування $0,02^\circ$, експозиція в точці 7 секунд, інтервал кутів $2\theta=20-75^\circ$) на мідному фільтрованому (дугувий графітовий монохроматор перед лічильником) $\text{CuK}\alpha$ випромінюванні.

Кристалічна структура зразків визначена методом Рітвельда. Первинна обробка дифракційних спектрів і структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу, як описано в [17].

Тест на генерацію другої гармоніки лазерного випромінювання порошками $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ виконаний по методу Kurtz-Perry [18,19]. Як джерело випромінювання використаний Nd:YAG лазер ($\lambda_{00}=1064$ нм, $\lambda_{200}=532$ нм, частота повторення 12,5 Гц у режимі модуляції добротності).

II. Експериментальні результати

Результати рентгенофазового аналізу термооброблених зразків спільно закристизованих солей показали, що фази $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС існують в інтервалі значень $0 \leq x \leq 1,8$. При подальшому зростанні ступеня заміщення атомів Nd на атоми Sm в двошарових індатах $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ починається руйнування ШПС з утворенням фази $(\text{Sm},\text{Nd})\text{InO}_3$ зі структурою ромбічного перовськіту та фази $\text{Ba}(\text{Sm},\text{Nd})\text{InO}_4$ зі структурою типу CaFe_2O_4 , у В-позиції якої одночасно розташовані атоми Sm, Nd та In.

Дифрактограми індатів $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС подібні до дифрактограми двошарового $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ [15], а індексування показало належність їх

кристалічної структури до тетрагональної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС вказує на наступні можливі просторові групи: центросиметричну $P4_2/mnm$ та нецентросиметричні $P4_2nm$ або $P4n2$. Результати тесту на генерацію сигналу другої гармоніки випромінювання Nd:YAG лазера показали, що відносна інтенсивність сигналу $I_{2\omega}$ для $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1,8$) не перевищує $0,01 I_{2\omega}$ для нецентросиметричної сполуки $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ із ШПС. Така незначна величина $I_{2\omega}$ однозначно свідчить про належність ШПС фаз $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ (як і вихідної сполуки $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$) до центросиметричної просторової групи $P4_2/mnm$.

Лінійний характер залежностей періодів та об'ємів елементарних комірок фаз $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС від ступеня заміщення атомів Nd (рис. 1) дозволяє віднести їх до обмеженого ряду твердих розчинів.

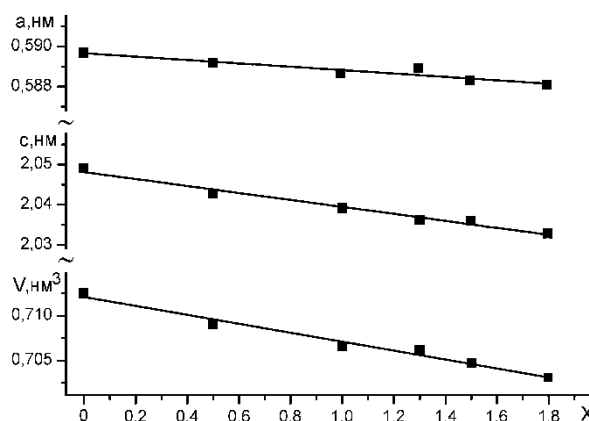


Рис. 1. Залежності параметрів і об'ємів елементарних комірок фаз складу $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ від ступеня заміщення атомів Nd (значення x).

Враховуючи ізоструктурність індатів $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1,8$) з ШПС, первинну оцінку координат атомів для вихідних моделей структур $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ проведено за відомими структурними даними для $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ [15] (пр.гр. $P4_2/mnm$). Співставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність. Результати уточнення моделей структури фаз $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($x=0,5, 1,0, 1,5, 1,8$) та їх дифракційні дані представлено в табл. 1-3 та на рис. 2. Уточнені при розрахунку структури складу фаз $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС в межах похибки визначення відповідають експериментально заданим.

Внаслідок близькості факторів атомного розсіювання атомів Ba та Nd і Sm визначення способу їх локалізації в ШПС $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ за допомогою дифрактометричних даних неможливе. Визначення розподілу атомів Ba та Nd і Sm між кристалграфічними позиціями $4f$ та $8j$ в ШПС $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ було проведено нами шляхом

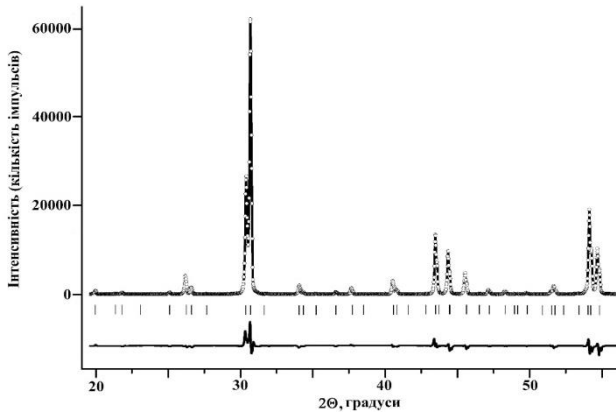


Рис. 2. Експериментальна (кружечки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (нижня лінія) дифрактограма $\text{BaNd}_{0,5}\text{Sm}_{1,5}\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{CuK}\alpha$ випромінювання).

розрахунку величин сум валентностей зв'язків (СВЗ) цих атомів в полідрах BaO_9 , BaO_{12} та $(\text{Nd}_{2-x}\text{Sm}_x)\text{O}_9$ і $(\text{Nd}_{2-x}\text{Sm}_x)\text{O}_{12}$ (табл. 4).

Розрахунок валентності зв'язку (s) $Me - O$ проводили за формулою $s = \exp((R_0 - R)/B)$ [21], де: R_0 – табульована величина довжини одновалентного зв'язку, R – експериментальна величина довжини зв'язку, а B – табульована величина дисперсії довжин зв'язку, яка використана при знаходженні R_0 і дорівнює 0,037 нм. Суми валентностей зв'язків знаходили підсумовуючи валентності усіх зв'язків: $СВЗ = \sum s \cdot n$, де n – кількість зв'язків даного типу. При одночасному знаходженні в одній позиції атомів Nd і Sm для розрахунку СВЗ стандартне значення R_0 коректувалось за рівнянням: $R_0 = R_0(\text{Nd}) \cdot K(\text{Nd}) + R_0(\text{Sm}) \cdot K(\text{Sm})$, де $R_0(\text{Nd})$ та $R_0(\text{Sm})$ – табульовані величини довжини одновалентного зв'язку, а $K(\text{Nd})$ та $K(\text{Sm})$ – величини заповнення даної позиції.

Як впливає з даних табл. 4, величини СВЗ атомів Ва та РЗЕ в гіпотетичних полідрах BaO_9 та LnO_{12} суттєво відмінні від їх хімічних валентностей, в той час як при локалізації атомів Ва в позиції 4f, а атомів РЗЕ в позиції 8j величини СВЗ цих елементів набагато ближчі до їх валентностей.

Таблиця 1

Структурні дані $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $P4_2/mnm$ (136)).

x	Параметри ґратки, нм	Незалежні відбиття	Температурна поправка, nm^2	Параметр текстури	Фактор розбіжності, R_w
0,5	$a = 0,58918(9)$ $c = 2,0427(3)$	86	$0,43(3) \cdot 10^{-2}$	0,430(4) Вісь структури [001]	0,033
1,0	$a = 0,58865(2)$ $c = 2,0391(1)$	86	$0,12(3) \cdot 10^{-2}$	0,724(7) Вісь структури [001]	0,032
1,5	$a = 0,58831(6)$ $c = 2,0360(1)$	86	$0,10(4) \cdot 10^{-2}$	0,678(7) Вісь структури [001]	0,035
1,8	$a = 0,58807(2)$ $c = 2,0328(1)$	86	$0,39(3) \cdot 10^{-2}$	0,638(6) Вісь структури [001]	0,035

Таблиця 2

Координати атомів в ШПС $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$.

Позиція	Атом	$\text{BaNd}_{1,5}\text{Sm}_{0,5}\text{In}_2\text{O}_7$				$\text{BaNdSmIn}_2\text{O}_7$			
		Заповнення	X	Y	Z	Заповнення	X	Y	Z
4f	Ba	1	0,2585(2)	X	0	1	0,2599(3)	X	0
8j	Nd	0,75	0,2755(2)	X	0,1854(2)	0,5	0,2760(2)	X	0,1854(2)
	Sm	0,25				0,5			
8j	In	1	0,2621(3)	X	0,3960(3)	1	0,2609(2)	X	0,3961(3)
4g	O1	1	0,780(2)	1-X	0	1	0,775(3)	1-X	0
8j	O2	1	0,188(2)	X	0,285(3)	1	0,185(2)	X	0,282(3)
8h	O3	1	0	0,5	0,103(2)	1	0	0,5	0,091(2)
4e	O4	1	0	0	0,141(2)	1	0	0	0,147(2)
4e	O5	1	0	0	0,371(3)	1	0	0	0,374(3)
Позиція	Атом	$\text{BaNd}_{0,5}\text{Sm}_{1,5}\text{In}_2\text{O}_7$				$\text{BaNd}_{0,2}\text{Sm}_{1,8}\text{In}_2\text{O}_7$			
		Заповнення	X	Y	Z	Заповнення	X	Y	Z
4f	Ba	1	0,2619(2)	X	0	1	0,2558(3)	X	0
8j	Nd	0,25	0,2791(3)	X	0,1859(2)	0,1	0,2775(3)	X	0,1862(2)
	Sm	0,75				0,9			
8j	In	1	0,2590(2)	X	0,3965(2)	1	0,2645(2)	X	0,3960(3)
4g	O1	1	0,770(2)	1-X	0	1	0,775(2)	1-X	0
8j	O2	1	0,184(2)	X	0,281(2)	1	0,185(3)	X	0,280(2)
8h	O3	1	0	0,5	0,091(2)	1	0	0,5	0,092(2)
4e	O4	1	0	0	0,150(3)	1	0	0	0,148(2)
4e	O5	1	0	0	0,377(2)	1	0	0	0,378(3)

Таблиця 3

Міжатомні відстані (d), ступені деформації (Δ) поліедрів BaO₁₂, NdO₉, (Nd,Sm)O₉ і InO₆ в ШПС BaNd_{2-x}Sm_xIn₂O₇ і BaNd_{2-x}Sm_xIn₂O₇.

BaNd ₂ In ₂ O ₇ [15]		Атоми	x = 0,5	x = 1,0	x = 1,5	x = 1,8
Атоми	d, нм		d, нм	d, нм	d, нм	d, нм
Ba – 2O1	0,286(3)	Ba - 2O1	0,283(2)	0,286(1)	0,290(2)	0,283(2)
Ba – 4O3	0,306(2)	Ba - 4O3	0,296(2)	0,279(2)	0,279(2)	0,280(1)
Ba – 2O1	0,306(3)	Ba - 2O1	0,308(2)	0,304(2)	0,300(2)	0,306(3)
Ba – 2O5	0,295(2)	Ba – 2O5	0,332(3)	0,326(3)	0,319(2)	0,321(2)
Ba – 2O4	0,342(1)	Ba – 2O4	0,360(3)	0,370(2)	0,375(3)	0,369(3)
Ba – O _{сеп.}	0,307	(Ba-O) _{сеп.}	0,312	0,307	0,307	0,307
Δ BaO ₁₂	32 · 10 ⁻⁴	Δ BaO ₁₂	69 · 10 ⁻⁴	112 · 10 ⁻⁴	118 · 10 ⁻⁴	108 · 10 ⁻⁴
Nd – 1O2*	0,223(2)	(Nd,Sm) – 1O2*	0,216(1)	0,211(1)	0,209(2)	0,206(2)
Nd – 1O5	0,248(1)	(Nd,Sm) – 1O5	0,220(2)	0,222(1)	0,224(2)	0,226(2)
Nd – 2O2	0,247(1)	(Nd,Sm) – 2O2	0,251(2)	0,251(2)	0,249(1)	0,250(2)
Nd – 1O4	0,258(1)	(Nd,Sm) – 1O4	0,247(1)	0,243(2)	0,243(2)	0,243(1)
Nd – 2O3	0,262(3)	(Nd,Sm) – 2O3	0,269(2)	0,284(3)	0,285(2)	0,284(3)
Nd – 2O2	0,356(2)	(Nd,Sm) – 2O2	0,352(3)	0,355(2)	0,357(3)	0,356(2)
Nd - O _{сеп.}	0,273	((Nd,Sm)-O) _{сеп.}	0,270	0,273	0,273	0,273
Δ NdO ₉	279 · 10 ⁻⁴	Δ (Nd,Sm)O ₉	307 · 10 ⁻⁴	328 · 10 ⁻⁴	342 · 10 ⁻⁴	338 · 10 ⁻⁴
In – 1O4	0,210(1)	In – 1O4	0,212(2)	0,218(2)	0,222(2)	0,215(2)
In – 2O3	0,209(2)	In – 2O3	0,209(1)	0,210(1)	0,210(2)	0,210(1)
In – 1O1	0,210(1)	In – 1O1	0,213(2)	0,212(1)	0,211(1)	0,212(2)
In – 1O5	0,215(2)	In – 1O5	0,224(2)	0,222(2)	0,219(2)	0,223(2)
In – 1O2	0,236(2)	In – 1O2	0,235(2)	0,241(1)	0,243(1)	0,245(2)
In – O _{сеп.}	0,215	In – O _{сеп.}	0,217	0,219	0,219	0,219
Δ InO ₆	20 · 10 ⁻⁴	Δ InO ₆	19 · 10 ⁻⁴	24 · 10 ⁻⁴	28 · 10 ⁻⁴	32 · 10 ⁻⁴

Примітки: розрахунок ступеня деформації поліедрів MeO_n виконано за формулою: $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$ (R_i – відстань Me – O, \bar{R} – середня відстань Me – O, n – координаційне число) [20]; * – міжблокова відстань.

Таблиця 4

Розраховані величини сум валентностей зв'язків для атомів Ba та PЗЕ в поліедрах MeO_n ШПС BaNd_{2-x}Sm_xIn₂O₇ і BaNd_{2-x}Sm_xIn₂O₇.

x	R ₀ (Nd _{2-x} Sm _x), нм	СВЗ			
		Позиція 4f		Позиція 8j	
		Поліедр		Поліедр	
		BaO ₁₂	LnO ₁₂	BaO ₉	LnO ₉
0 [15]	0,2105	1,59	0,98	4,29	2,64
0,5	0,210075	1,52	0,92	5,10	3,10
1,0	0,20965	1,89	1,14	5,07	3,05
1,5	0,209225	1,90	1,13	5,14	3,06
1,8	0,20897	1,91	1,12	5,21	3,07

Примітка. Величина R₀ для зв'язку Ba – O становить 0,2285 нм, для зв'язку Nd – O R₀ = 0,2105 нм, для зв'язку Sm – O R₀ = 0,2088 нм [21].

Одержані результати розрахунків СВЗ вказують на повністю впорядковане розташування атомів Ba та PЗЕ у ШПС BaNd_{2-x}Sm_xIn₂O₇ із локалізацією атомів Ba лише у внутрішньблокових кубооктаедричних порожнинах перовськітоподібного блоку (поліедр BaO₁₂), а атомів PЗЕ тільки у поліедрах LnO₉ на межі блоку. Ймовірною причиною такого способу розподілу атомів Ba та PЗЕ в двошаровій ШПС BaNd_{2-x}Sm_xIn₂O₇ є, очевидно, прагнення відносно менших атомів PЗЕ заселяти менші за розміром поліедри MeO₉.

Основними структурними елементами ШПС індатів BaNd_{2-x}Sm_xIn₂O₇ є безпосередньо не зв'язані між собою двовимірні (нескінчені в площині XY)

перовськітоподібні блоки, кожен з яких складається з двох шарів деформованих октаедрів InO₆ (рис. 3а).

Октаедри InO₆ в блоках з'єднані між собою лише вершинами таким чином, що кожний октаедр має п'ять спільних вершин з суміжними октаедрами одного і того ж блоку. В напрямку діагоналі площини XY суміжні блоки зміщені один відносно іншого на півребра перовськітового кубу і чергуються один з одним. Між сусідніми перовськітоподібними блоками розташований шар поліедрів LnO₉, а блоки утримуються разом за допомогою міжблокових зв'язків - O - Ln - O - . Із дев'яти атомів Оксигену поліедру LnO₉ вісім (чотири O₂, два O₃, один O₄ та

один O5) атомів Оксигену належать до того ж блоку, що і атоми Ln, а дев'ятий атом Оксигену (O2) належить до суміжного блоку (рис. 3б). Цей міжблоковий зв'язок Ln - O2 найкоротший (0,223(2) – 0,206(2) нм) серед всіх зв'язків поліедру LnO_9 (табл. 3), а його довжина близька до мінімально відомих відстаней Ln - O. Це вказує на неможливість входження великих (значно більших ніж атоми Nd і Sm) атомів Ba в позицію 8j в поліедрах MeO_9 між перовськітоподібними блоками і підтверджує зроблений із розрахунків СВЗ висновок про їх локалізацію лише в позиції 4f у великих внутрішньблокових порожнинах перовськітоподібного блоку, де їх координаційний поліедр являє собою деформований кубооктаедр BaO_{12} . Слід відмітити, що в поліедрі LnO_9 два атоми O2 знаходяться значно далі (0,352(3) - 0,357(3) нм) (табл. 3) від атому РЗЕ ніж решта атомів Оксигену, тому координаційне число атомів РЗЕ можна інтерпретувати як 7 + 2.

Аналіз величин ступеня деформації поліедрів $(\text{Nd,Sm})\text{O}_9$ та довжин міжблокових зв'язків $(\text{Nd,Sm}) - \text{O}_2$ в ШПС $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ свідчить, що заміщення атомів Nd на менші за розміром атоми Sm призводить до досить суттєвого (з $279 \cdot 10^{-4}$ до $\sim 340 \cdot 10^{-4}$) зростання ступеня деформації міжблокових поліедрів $(\text{Nd,Sm})\text{O}_9$, а також до значного зменшення довжини міжблокового зв'язку $(\text{Nd,Sm}) - \text{O}_2$ (з 0,223(2) нм до 0,206(2) нм) (рис. 4а, табл. 3). Слід відзначити, що величина ступеня деформації міжблокових поліедрів $(\text{Nd,Sm})\text{O}_9$ для фаз з максимальним ступенем

заміщення атомів Nd ($\sim 340 \cdot 10^{-4}$) близька до максимально відомих для сполук типу $A_{n+1}B_n\text{O}_{3n+1}$ з ШПС. Такі зміни в будові ШПС $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ збільшують напруженість міжблокового простору та наближають її будову до тривимірної будови перовськіту і є, очевидно, одними їх основних факторів, які обмежують ($0 \leq x \leq 1,8$) розмір області фаз $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС та відсутність сполуки $\text{BaSm}_2\text{In}_2\text{O}_7$. Входження менших за розмірами атомів Sm в міжблокові поліедри $(\text{Nd,Sm})\text{O}_9$ позначається також і на будові перовськітоподібного блоку ШПС, а саме: збільшує деформацію внутрішньблокових поліедрів BaO_{12} та октаедрів InO_6 (рис. 4б, табл. 3).

Виявлені кореляції будова ШПС - склад для $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ в цілому аналогічні таким для індивідуальних індатів $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (Ln = La, - Nd) [15] та фаз на їх основі. Зокрема, як видно з рис. 5 та табл. 5 зменшення величини кристалічного іонного радіусу міжблокових атомів РЗЕ в індатах $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ln}_2\text{In}_2\text{O}_7$ та $\text{BaLn}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{In}_2\text{O}_7$ призводить до поступового зменшення як довжини міжблокового зв'язку Ln - O2, так і до зростання ступеня деформації міжблокових поліедрів LnO_9 . В той же час слід відзначити, що найбільш екстремальні значення ΔLnO_9 і міжблокової відстані Ln - O2 в ШПС фаз $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ дають підстави очікувати наявність у них також екстремальних параметрів їх властивостей.

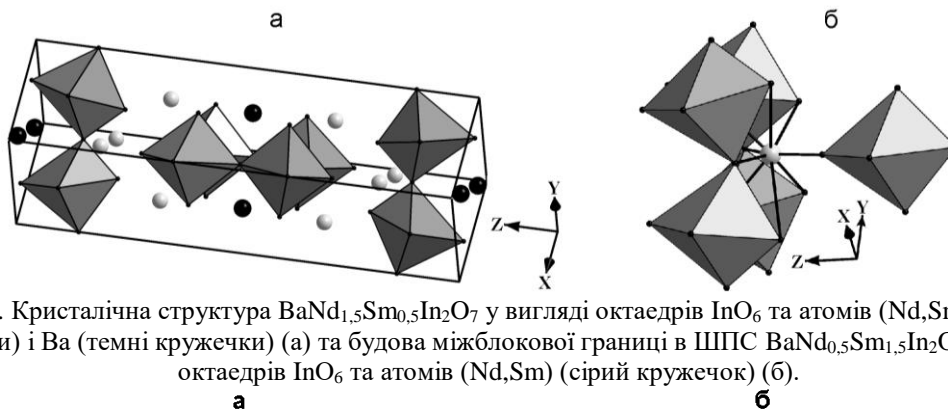


Рис. 3. Кристалічна структура $\text{BaNd}_{1,5}\text{Sm}_{0,5}\text{In}_2\text{O}_7$ у вигляді октаедрів InO_6 та атомів (Nd,Sm) (світлі кружечки) і Ba (темні кружечки) (а) та будова міжблокової границі в ШПС $\text{BaNd}_{0,5}\text{Sm}_{1,5}\text{In}_2\text{O}_7$ у вигляді октаедрів InO_6 та атомів (Nd,Sm) (сірий кружечок) (б).

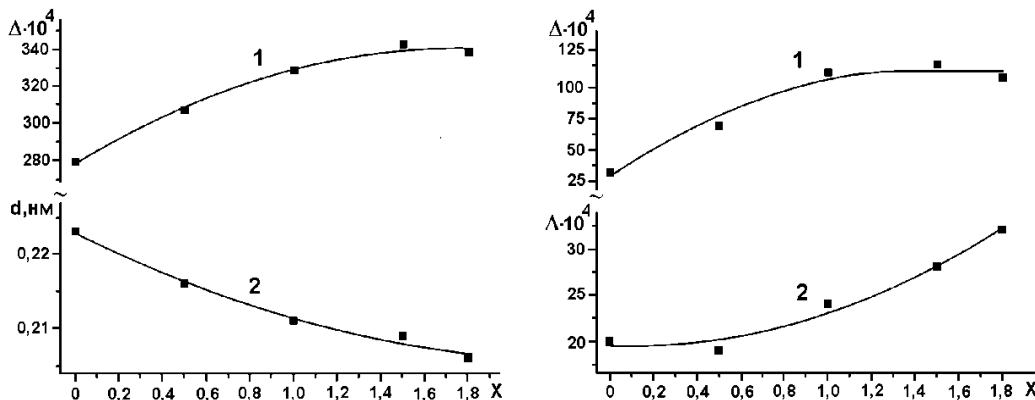


Рис. 4. а - залежності ступеня деформації (Δ) поліедрів $(\text{Nd,Sm})\text{O}_9$ (1) та довжини міжблокового зв'язку $(\text{Nd,Sm}) - \text{O}_2$ (2) в ШПС $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ від ступеня заміщення атомів Nd (значення x); б - залежності ступеня деформації (Δ) поліедрів BaO_{12} (1) і InO_6 (2) в ШПС $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ від ступеня заміщення атомів Nd (значення x).

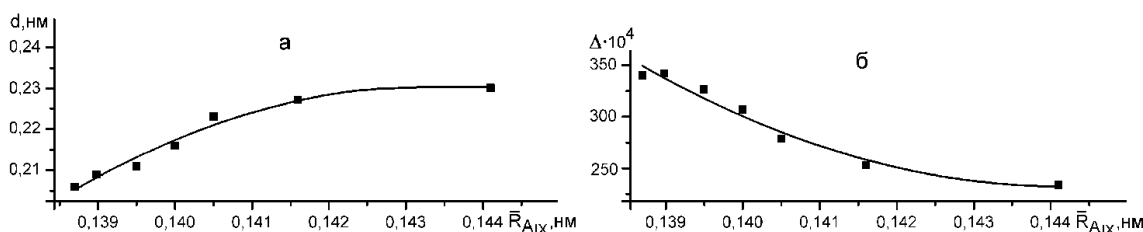


Рис. 5. Залежності довжини міжблокового зв'язку Ln – O2 (а) та ступеня деформації (Δ) поліедрів LnO9 (б) від величини середнього кристалічного іонного радіусу атомів РЗЕ в ШПС BaLn2In2O7 (Ln = La, Pr, Nd) і BaNd2-xSmxIn2O7.

Таблиця 5.

Деякі структурні дані BaLn2In2O7, Ba1-xSrxLn2In2O7 та BaLn2-xLn'xIn2O7 з ШПС.

Склад	Просторова група	Значення x	ΔLnO9 · 10 ⁴	Міжблокова відстань	
BaLn2In2O7 [15]	P4 ₂ /mmm	La - Nd	234-279	Ln – O2	0,230(2)-0,223(2)
Ba1-xSrxLa2In2O7 [13]	P4 ₂ /mmm	x = 0	234	La – O2	0,230(2)
	Fmmm	0 < x ≤ 0,75	74-90	La2 – O2	0,238(2)-0,215(2)
Ba1-xSrxNd2In2O7 [14]	P4 ₂ /mmm	0 ≤ x ≤ 0,2	279-287	Nd – O2	0,223(2)-0,214(1)
BaLa2-xSmxIn2O7 [11]	P4 ₂ /mmm	0 ≤ x ≤ 1,8	234-250	Ln – O2	0,230(2)-0,214(1)
BaNd2-xSmxIn2O7	P4 ₂ /mmm	0 ≤ x ≤ 1,8	279-340	Ln – O2	0,223(2)-0,206(2)

Висновки

Таким чином, в даній роботі встановлені умови ізовалентного заміщення атомів Nd на атоми Sm в двошаровій ШПС індату BaNd2In2O7 по типу BaNd2-xSmxIn2O7 та методом Рітвельда визначена будова ШПС фаз BaNd1,5Sm0,5In2O7, BaNdSmIn2O7, BaNd0,5Sm1,5In2O7 і BaNd0,2Sm1,8In2O7.

Аналіз отриманих результатів виявив взаємозв'язки між особливостями будови ШПС фаз BaNd2-xSmxIn2O7 (довжиною міжблокових зв'язків Ln – O2, ступенем деформації міжблокових поліедрів LnO9, внутрішньоблокових поліедрів BaO12 та октаедрів InO6) та ступенем ізовалентного заміщення атомів Nd.

Одержані результати можуть бути використані для регулювання структурно залежних (люмінесцентних, електрофізичних та інших) властивостей матеріалів на основі індату BaNd2In2O7.

Тітов Ю.О. – д.х.н., с.н.с., провідний науковий співробітник хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка;
Білявіна Н. М. – к.ф.-м.н., с.н.с., старший науковий співробітник фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка;
Слободяник М.С. – член-кореспондент НАН України, д.х.н., професор кафедри неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка;
Наконечна О.І. – д.ф.-м.н., с.н.с., науковий співробітник Лабораторії досліджень поверхні та технологій покриттів, ЕМРА – Швейцарська федеральна лабораторія матеріалознавства і технологій;
Струтинська Н.Ю. – д.х.н., асистент хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка;
Чумак В.В. – к.х.н., доцент, проректор Житомирського державного університету імені Івана Франка.

- [1] P. Ding, W. Li, H. Zhao, C. Wu, L. Zhao, B. Dong, S. Wang, *Review on Ruddlesden–Popper Perovskites as Cathode for Solid Oxide Fuel Cells*, J. Phys.: Mater., 4(2), 022002 (2021); <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2515-7639/abe392/pdf>.
- [2] S. Kamimura, H. Yamada, Chao-Nan Xu, *Strong Reddish-Orange Light Emission from Stress-Activated Sr_{n+1}Sm_nO_{3n+1}:Sm³⁺ (n = 1, 2, ∞) with perovskite-related structures*, Appl. Phys. Lett., 101 (9), 91 (2012); <https://doi.org/10.1063/1.4749807>.
- [3] I.S. Kim, T. Nakamura, M. Itoh, J. Ceram, *Humidity Sensing Effects of the Layered Oxides SrO (LaScO₃)_n (n=1, 2, ∞)*, Soc. Jap., 101 (1175), 800 (1993); <https://doi.org/10.2109/jcersj.101.800>.
- [4] S. Kato, M. Ogasawara, M. Sugai, S. Nakata, *Synthesis and P_xide Ion Conductivity of New Layered Perovskite La_{1-x}Sr_{1+x}InO_{4-d}*, 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).
- [5] G. Nirala, D. Yadav, S. Upadhyay, *Ruddlesden-Popper Phase A₂BO₄ Oxides: Recent Studies on Structure, Electrical, Dielectric, and Optical Properties*, J. Advanced Ceramics, 9(2), 129 (2020); <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0365-x>.

- [6] K. Shimizu, S. Itoh, T. Hatamachi, T. Kodama, M. Sato, K. Toda, *Photocatalytic Water Splitting on Ni-Intercalated Ruddlesden–Popper Tantalate $\text{H}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$* , Chem. Mater., 17(20), 5161 (2005); <https://doi.org/10.1021/cm050982c>.
- [7] Y.S. Zhen, J.B. Goodenough, *Oxygen-Ion conductivity in $\text{Ba}_8\text{In}_6\text{O}_{17}$* , Mater. Res. Bull., 25(6), 785 (1990); [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(90\)90207-I](https://doi.org/10.1016/0025-5408(90)90207-I).
- [8] R.E. Schaak, T.E. Mallouk, *Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions*, Chem. Mater., 14(4), 1455 (2002); <https://doi.org/10.1021/cm010689m>.
- [9] Y.A. Titov, N.M. Belyavina, M.S. Slobodyanik, V.V. Chumak, O.I. Nakonechna, *Synthesis and Crystal Structure of Isovalently Substituted Slab $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ Scandates*, Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, (6), 228 (2019); <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-228-235>.
- [10] Y.A. Titov, N.N. Belyavina, M.S. Slobodyanik, V.V. Chumak, O.I. Nakonechna, *Features of the $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ Two-Slab Structure*, Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, (2), 118 (2020); (<http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2020-129-2-118-124>).
- [11] Y. Titov, N. Belyavina, M. Slobodyanik, O. Nakonechna, N. Strutynska, M. Tymoshenko, *Open Chemistry*, Effect of Isovalent Substitution on the Crystal Structure and Properties of Two-Slab Indates $\text{BaLa}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ 18(1), 1294 (2020); <https://doi.org/10.1515/chem-2020-0090>.
- [12] Y.A. Titov, V.V. Chumak, M.V. Tymoshenko, *Synthesis and Crystal Structure of Two-Slab Scandates $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$* , Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, (3), 68 (2022); <https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.03.068>.
- [13] Y.A. Titov, N.N. Belyavina, M.S. Slobodyanik, V.V. Chumak, *Crystal Structure of Isovalent Substituted Layered Indates $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$* , Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, (6), 95 (2016); (<https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.06.095>).
- [14] Y.A. Titov, N.N. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna, N.Yu. Strutynska, *Synthesis and Crystal Structure of Two-Slab $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ indates*, Physics and Chemistry of Solid State, 23(2), 375 (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.2.375-379>.
- [15] Y.A. Titov, N.M. Belyavina, V.Y. Markiv, M.S. Slobodyanik, Y.A. Kraevska, V.P. Yaschuk, *Synthesis and Crystal Structure of $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$* , Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, (1), 148 (2010); <http://dspace.nbu.gov.ua/handle/123456789/19268>.
- [16] M. Caldes, C. Michel, T. Rouillon, M. Hervieu, B. Raveau, *Novel Indates $\text{Ln}_2\text{BaIn}_2\text{O}_7$, $n = 2$ Members of the Ruddlesden-Popper Family ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$)*, J. Mater. Chem. 12(3), 473 (2002); <https://doi.org/10.1039/B108987K>.
- [17] M. Dashevskiy, O. Boshko, O. Nakonechna, N. Belyavina, *Phase Transformations in Equiatomic Y-Cu Powder Mixture at Mechanical Milling*, Metallfizika Noveishie Tekhnologii, 39(4), 541 (2017); <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>.
- [18] S.K. Kurtz, T.T. Perry, *A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials*, J. Appl. Phys. 39(8), 3798 (1968); <https://doi.org/10.1063/1.1656857>.
- [19] S.K. Kurtz, J.P. Dougherty, *Methods for the detection of noncentrosymmetry in solids*. In: *Systematic Materials Analysis, V. IV, chapter*, 38 p. 269–342 (Academic Press, New York, 1978); <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-587804-3.50017-0>.
- [20] R.D. Shannon, *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*, Acta Crystallographica A, 32, 751 (1976); <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [21] I.D. Brown, D. Altermatt, *Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database*, Acta Crystallographica B, 41(4), 244 (1985); <https://doi.org/10.1107/S0108768185002063>.

Y.A Titov¹, N.M. Belyavina¹, M.S. Slobodyanik¹, O.I. Nakonechna², N.Yu. Strutynska¹,
V.V. Chumak³

Isovalent substitution impact on the structure of two-slab $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ indates

¹Taras Shevchenko national university of Kyiv, Kyiv, Ukraine, titov1952@ukr.net

²Laboratory for Surface Science and Coating Technologies, EMPA – Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, Duebendorf, Switzerland olesya.nakonechna@empa.ch

³Zhytomyr Ivan Franko state university, Zhytomyr, Ukraine, chumak@ua.fm

The conditions of isovalent substitution of Nd atoms by Sm atoms in A-positions of the $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ two-slab perovskite-like structure of the $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ type ($0 \leq x \leq 1.8$) have determined by X-ray powder diffraction methods. Tetragonal crystal structure (space group $P4_2/mmm$) of the $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ phases with substitution degree of Nd atoms equal to 0.5, 1.0, 1.5 and 1.8 was determined by the Rietveld method. Crystal structure of $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ is based on the two-dimensional (infinite in the XY plane) perovskite-like blocks, consisting of two slabs of the deformed InO_6 octahedra connected by vertices. Ba atoms are localized only at 4f position inside the perovskite block, while REE atoms are placed only at 8j position at the boundary of the perovskite block. The adjacent perovskite-like blocks are separated by a slab of LnO_9 polyhedra and held together by - O - Ln - O - interblock bonds. It is established that the isovalent substitution of Nd atoms by smaller Sm atoms leads to a decrease in the length of the Ln - O2 interblock distance (from 0.230(2) nm to 0.206(2) nm) and to an increase in the degree of deformation of the interblocks of LnO_9 polyhedra, the inner block polyhedra BaO_{12} , and the InO_6 octahedra as well. Such structural changes destabilize the interblock "stitching" and are one of the main destruction factors of the slab perovskite-like structure (SPS) of the $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ phases at $x > 1.8$. Data obtained could be used for directed regulation of structure-sensitive properties of materials based on the $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ indate.

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