

Ю. О. Тітов<sup>1</sup>, Н. М. Білявина<sup>1</sup>,  
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник<sup>1</sup>, В. В. Чумак<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

<sup>2</sup>Житомирський державний університет ім. Івана Франка

E-mail: tit@univ.kiev.ua

## Кристалічна структура ізовалентно заміщених шаруватих індатів $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$

Встановлено умови ізовалентного заміщення атомів Ba в шаруватій перовскітоподібній структурі (ШПС)  $BaLa_2In_2O_7$  по типу  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 0,75$ ). Методом рентгенівської дифракції на порошку визначено ШПС індатів  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$  ( $x = 0,2, 0,5$  і  $0,7$ ). Установлено належність ШПС  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$  до структурного типу  $SrLa_2Sc_2O_7$  (пр. гр. Fmmm) та виявлено взаємозв'язки склад — будова ШПС. Показано, що збільшення вмісту стронцію в ШПС  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$  підвищує ступінь деформації міжблочних поліедрів  $AO_9$  і зменшує довжину міжблочної відстані  $A(2)-O(2)$  в ШПС  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ .

**Ключові слова:** шарувата перовскітоподібна структура, ізоморфне заміщення, порошкова рентгенівська дифракція.

Серед представників сімейства Руддлсдена–Поппера загального складу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  із шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) особливу увагу привертають сполуки зі значною розмірною невідповідністю А- і В-підґраток їх ШПС [1, 2], оскільки більшість властивостей оксидних функціональних матеріалів обумовлена деформацією їх кристалічної структури. До таких сполук належать нечисленні індати загального складу  $A^{II}Ln_nIn_nO_{3n+1}$  [3], в А-позиції ШПС яких знаходяться катіони лужноземельних металів та РЗЕ, а у В-позиції ШПС розташовані великі катіони  $In^{3+}$ .

Одним із шляхів регулювання властивостей сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  є ізоморфні заміщення атомів в їх ШПС. На сьогодні досить детально встановлена протяжність областей з ШПС в рядах одно- і двошарових сполук типу  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$  залежно від розмірів атомів РЗЕ [3], тоді як дані щодо меж ізовалентного заміщення атомів лужноземельних металів в їх ШПС практично відсутні.

Мета даної роботи — визначення умов ізовалентного заміщення атомів Ba в ШПС  $BaLa_2In_2O_7$  по типу  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$  та дослідження його впливу на особливості будови двошарової ШПС індатів  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ .

Полікристалічні зразки  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$  одержано послідовною термообробкою (1170 К 5 год, 1570 К 3 + 3 год) спільнозакристалізованих солей. Як вихідні речовини використовувалися:  $La(NO_3)_3$ ,  $In(NO_3)_3$ ,  $Sr(NO_3)_2$  та  $BaAc_2$  марок "хч" і "чда". Рентгенівські дифракційні спектри записано на дифрактометрі ДРОН-3 у дискретному режимі (крок сканування  $0,03^\circ$ , експозиція в точці 5 с) на мідному фільтрованому випромінюванні. Управління процесом зйомки та збором інформації, початкова обробка дифрактограм, а також структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу [4].

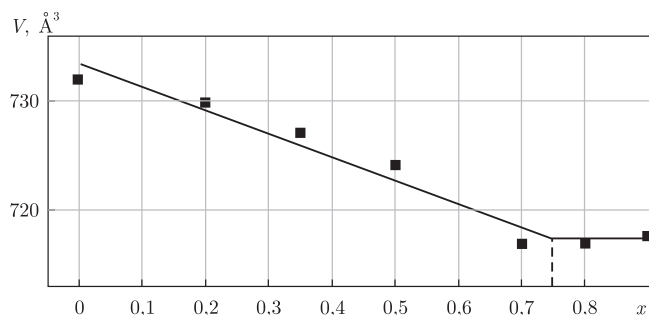


Рис. 1. Залежність об'єму елементарної комірки ШПС  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  від ступеня заміщення атомів Ba (значення  $x$ )

Дослідження меж ізовалентного заміщення атомів Ba на атоми Sr в ШПС  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  по типу  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  показало існування широкої ( $0 \leq x \leq 0,75$ ) області фаз з ШПС (рис. 1). Лінійний характер залежності  $V = f(x)$  дає підставу розглядати їх як обмежений ряд твердих розчинів з ШПС.

За об'єкти дослідження впливу ізовалентного заміщення атомів лужноземельного металу на особливості будови ШПС були вибрані фази складу  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  з  $x = 0,2, 0,5$  і  $0,7$ . Дифрактограми  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  та  $\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  виявилися подібними до дифрактограм двошарових  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  (пр. гр.  $P4_2/mnm$  [5]) та  $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  (пр. гр.  $Fmmm$  [6]), а їх індексування показало належність ШПС  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  ( $x = 0,5$  і  $0,7$ ) до ромбічної сингонії. Систематика погасань відбиттів на їх дифрактограмах відповідає центросиметричній просторовій групі  $Fmmm$ . Дифрактограма  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  ( $x = 0,2$ ), аналогічно дифрактограмі незаміщеного індату  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ , задовільно індексується в тетрагональній сингонії. Проте подальші структурні розрахунки показали належність ШПС  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  до ромбічної сингонії, а різниця в величинах періодів  $a$  і  $b$  її ШПС, очевидно, менша точності їх визначення ( $0,003 \text{ \AA}$ ).

Первинну оцінку координатних параметрів атомів для початкових моделей  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  ( $x = 0,2, 0,5$  і  $0,7$ ) проведено за відомими структурними даними для  $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  (пр. гр.  $Fmmm$ ) [6]. Зіставлення експериментальних і розрахованих інтенсивностей відбиттів для запропонованих моделей структури  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  із статистичним розподілом атомів Ba, Sr та La по А-позиціях ШПС показало їх задовільну збіжність.

Результати уточнення координатних та теплових параметрів структур ізовалентно заміщених індатів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  та інші структурні дані наведені в табл. 1 і 2 та на рис. 2. Уточнений при розрахунку структури склад цих зразків у межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

Згідно з [5], розподіл атомів Ba та La у ШПС вихідного індату  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  є повністю впорядкованим із локалізацією великих атомів Ba в центрі блока в поліедрах  $\text{BaO}_{12}$ , а менших атомів La на межі блока в поліедрах  $\text{LaO}_9$ . Враховуючи вищевказане, нами було проведено також уточнення початкових моделей ШПС ізовалентно заміщених фаз  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  із впорядкованим розподілом атомів Ba та Sr лише в центрі перовськітоподібного блока (поліедр  $\text{A}^{\text{II}}\text{O}_{12}$ , позиція 4b), а атомів La на границях блока (поліедр  $\text{LaO}_9$ , позиція 8i).

Зіставлення значень одержаних факторів недостовірності для обох типів моделей будови ШПС ізовалентно заміщених фаз  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  ( $x = 0,2, 0,5$  і  $0,7$ ) показало, що

Таблиця 1. Кристаллографічні дані Ва<sub>0,3</sub>Сr<sub>0,7</sub>La<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Ва<sub>0,5</sub>Сr<sub>0,5</sub>La<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub> та Ва<sub>0,8</sub>Сr<sub>0,2</sub>La<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (пр. гр. Fmm)

| Позиція                        | Атом  | Ва <sub>0,3</sub> Сr <sub>0,7</sub> La <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |      |           | Ва <sub>0,5</sub> Сr <sub>0,5</sub> La <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |      |      | Ва <sub>0,8</sub> Сr <sub>0,2</sub> La <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |            |      |      |           |            |
|--------------------------------|-------|--|------|-----------|--|------|------|--|------------|------|------|-----------|------------|
|                                |       | X  | Y    | Z         | Заповнення   | X    | Y    | Z  | Заповнення | X    | Y    | Z         | Заповнення |
| 4b                             | Ba(1) | 0  | 0    | 0,5       | 0,100  | 0    | 0    | 0,5  | 0,167      | 0    | 0    | 0,5       | 0,267      |
| 4b                             | Sr(1) | 0  | 0    | 0,5       | 0,233  | 0    | 0    | 0,5  | 0,167      | 0    | 0    | 0,5       | 0,067      |
| 4b                             | La(1) | 0  | 0    | 0,5       | 0,667  | 0    | 0    | 0,5  | 0,666      | 0    | 0    | 0,5       | 0,666      |
| 8i                             | Ba(2) | 0  | 0    | 0,3135(3) | 0,100  | 0    | 0    | 0,3153(3)  | 0,167      | 0    | 0    | 0,3193(3) | 0,267      |
| 8i                             | Sr(2) | 0  | 0    | 0,3135(3) | 0,233  | 0    | 0    | 0,3153(3)  | 0,167      | 0    | 0    | 0,3193(3) | 0,067      |
| 8i                             | La(2) | 0  | 0    | 0,3135(3) | 0,667  | 0    | 0    | 0,3153(3)  | 0,666      | 0    | 0    | 0,3193(3) | 0,666      |
| 8i                             | In    | 0  | 0    | 0,0975(2) | 1  | 0    | 0    | 0,1005(2)  | 1          | 0    | 0    | 0,1063(2) | 1          |
| 4a                             | O(1)  | 0  | 0    | 0         | 1  | 0    | 0    | 0  | 1          | 0    | 0    | 0         | 1          |
| 8i                             | O(2)  | 0  | 0    | 0,210(2)  | 1  | 0    | 0    | 0,208(2)   | 1          | 0    | 0    | 0,206(2)  | 1          |
| 16j                            | O(3)  | 0,25   | 0,25 | 0,107(2)  | 1  | 0,25 | 0,25 | 0,107(2)   | 1          | 0,25 | 0,25 | 0,108(2)  | 1          |
| Періоди кристалічної ґратки, Å |       |  |      |           |  |      |      |  |            |      |      |           |            |
| a = 5,882(2)                   |       |  |      |           |  |      |      |  |            |      |      |           |            |
| b = 5,872(2)                   |       |  |      |           |  |      |      |  |            |      |      |           |            |
| c = 20,753(8)                  |       |  |      |           |  |      |      |  |            |      |      |           |            |
| Фактор недостовірності         |       |  |      |           |  |      |      |  |            |      |      |           |            |
| R <sub>B</sub> = 0,060         |       |  |      |           |  |      |      |  |            |      |      |           |            |
| R <sub>0</sub> = 0,018         |       |  |      |           |  |      |      |  |            |      |      |           |            |
| R <sub>B</sub> = 0,065         |       |  |      |           |  |      |      |  |            |      |      |           |            |
| R <sub>0</sub> = 0,024         |       |  |      |           |  |      |      |  |            |      |      |           |            |
| Незалежні відбиття             |       |  |      |           |  |      |      |  |            |      |      |           |            |
| 93                             |       |  |      |           |  |      |      |  |            |      |      |           |            |
| 94                             |       |  |      |           |  |      |      |  |            |      |      |           |            |
| 94                             |       |  |      |           |  |      |      |  |            |      |      |           |            |
| Загальний ізотропний           |       |  |      |           |  |      |      |  |            |      |      |           |            |
| 0,94(5)                        |       |  |      |           |  |      |      |  |            |      |      |           |            |
| В фактор, Å <sup>2</sup>       |       |  |      |           |  |      |      |  |            |      |      |           |            |
| 0,88(6)                        |       |  |      |           |  |      |      |  |            |      |      |           |            |
| 0,28(5)                        |       |  |      |           |  |      |      |  |            |      |      |           |            |

Таблиця 2. Міжкатомні відстані (Å) та ступінь деформації полієдрів  $MeO_n$  ( $\Delta$ ) в ШПС  $SrLa_2Sc_2O_7$  [6],  $Ba_{0,3}Sr_{0,7}La_2In_2O_7$ ,  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}La_2In_2O_7$ ,  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}La_2In_2O_7$  і  $BaLn_2In_2O_7$  [5]

| SrLa <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> O <sub>7</sub><br>(пр. гр. <i>Fmm</i> ) |                    | Ba <sub>0,3</sub> Sr <sub>0,7</sub> La <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub><br>(пр. гр. <i>Fmm</i> ) |                    | Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> La <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub><br>(пр. гр. <i>Fmm</i> ) |                    | Ba <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> La <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub><br>(пр. гр. <i>Fmm</i> ) |                    | BaLa <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub><br>(пр. гр. <i>P4<sub>2</sub>/mmm</i> ) |                     |
|---|--------------------|---|--------------------|---|--------------------|---|--------------------|--|---------------------|
| Полієдр (0,59Sr + 0,41La)(1)O <sub>12</sub>                               |                    | Полієдр A(1)O <sub>12</sub>   |                    | Полієдр A(1)O <sub>12</sub>   |                    | Полієдр A(1)O <sub>12</sub>   |                    | Полієдр BaO <sub>12</sub>  |                     |
| (0,59Sr + 0,41La)(1)–O <sub>сер</sub>                                     | 2,95               | A(1)–O <sub>сер</sub>   | 3,01               | A(1)–O <sub>сер</sub>   | 3,02               | A(1)–O <sub>сер</sub>   | 3,04               | Ba–O <sub>сер</sub>  | 3,05                |
| $\Delta$  | $3 \cdot 10^{-4}$  | $\Delta$  | $2 \cdot 10^{-4}$  | $\Delta$  | $2 \cdot 10^{-4}$  | $\Delta$  | $4 \cdot 10^{-4}$  | $\Delta$   | $72 \cdot 10^{-4}$  |
| Полієдр (0,21Sr + 0,79La)(2)O <sub>9</sub>                                |                    | Полієдр A(2)O <sub>9</sub>  |                    | Полієдр A(2)O <sub>9</sub>  |                    | Полієдр A(2)O <sub>9</sub>  |                    | Полієдр LaO <sub>9</sub>   |                     |
| (0,21Sr + 0,79La)(2)–O <sub>сер</sub>                                     | 2,70               | A(2)–O <sub>сер</sub>   | 2,74               | A(2)–O <sub>сер</sub>   | 2,75               | A(2)–O <sub>сер</sub>   | 2,74               | La–O <sub>сер</sub>  | 2,77                |
| Міжблочна відстань  | 2,22(2)            | Міжблочна відстань  | 2,15(2)            | Міжблочна відстань  | 2,23(2)            | Міжблочна відстань  | 2,38(2)            | Міжблочна відстань   | 2,30(2)             |
| $\Delta$  | $68 \cdot 10^{-4}$ | $\Delta$  | $90 \cdot 10^{-4}$ | $\Delta$  | $81 \cdot 10^{-4}$ | $\Delta$  | $74 \cdot 10^{-4}$ | $\Delta$   | $234 \cdot 10^{-4}$ |
| Полієдр ScO <sub>6</sub>  |                    | Полієдр InO <sub>6</sub>  |                    | Полієдр InO <sub>6</sub>  |                    | Полієдр InO <sub>6</sub>  |                    | Полієдр InO <sub>6</sub>   |                     |
| Sc–O <sub>сер</sub>   | 2,07               | In–O <sub>сер</sub>   | 2,12               | In–O <sub>сер</sub>   | 2,12               | In–O <sub>сер</sub>   | 2,11               | In–O <sub>сер</sub>  | 2,16                |
| $\Delta$  | $5 \cdot 10^{-4}$  | $\Delta$  | $21 \cdot 10^{-4}$ | $\Delta$  | $7 \cdot 10^{-4}$  | $\Delta$  | $6 \cdot 10^{-4}$  | $\Delta$   | $24 \cdot 10^{-4}$  |

Примітка. Ступінь деформації полієдрів  $MeO_n$  у кристалічній структурі сполук типу  $A_nO_{3n+1}B_nO_{3n+1}$  розраховано 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) [7].

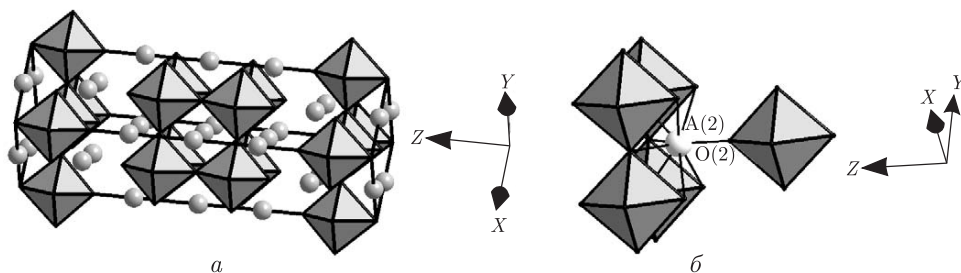


Рис. 2. Кристалічна структура  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  у вигляді октаедрів  $\text{InO}_6$  та атомів типу А (Ba, Sr, La) (а) та будова міжблочної границі (поліедр  $\text{AO}_9$ ) в ШПС  $\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  (б)

значення  $R_B$  дуже близькі і відрізняються один від одного на 0,001–0,006. Такий підхід не дав обґрунтованих підстав для однозначного вибору способу розподілу атомів Ba, Sr та La в ШПС фаз  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ .

Кристалічна структура  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  ( $x = 0,2, 0,5$  і  $0,7$ ) є шаровою і утворена двовимірними (нескінченними в напрямках осей  $X$  і  $Y$ ) перовськітоподібними блоками, кожен з яких складається з двох шарів деформованих октаедрів  $\text{InO}_6$  (див. рис. 2, а). Октаедри  $\text{InO}_6$  з'єднані тільки вершинами, причому кожний октаедр має п'ять спільних вершин із суміжними октаедрами одного і того ж блока. В напрямку діагоналі площини  $XY$  сусідні блоки зміщені один відносно іншого на половину ребра перовськітового куба і чергуються один з одним.

Безпосередній зв'язок між октаедрами  $\text{InO}_6$  сусідніх перовськітоподібних блоків в ШПС  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  відсутній. Блоки розділені шаром поліедрів  $\text{AO}_9$  і утримуються разом за допомогою зв'язків  $-\text{O}-\text{A}-\text{O}-$  (див. рис. 2, б). З дев'яти атомів оксигену поліедра  $\text{AO}_9$  вісім (чотири  $\text{O}_2$  та чотири  $\text{O}_3$ ) належать до того ж блока, що і атоми А, а один атом оксигену ( $\text{O}_2$ ) належить до сусіднього блока. Довжина цього міжблочного зв'язку  $\text{A}-\text{O}_2$  (2,15–2,38 Å) найменша серед усіх зв'язків поліедра  $\text{AO}_9$  і наближається до мінімально відомих відстаней  $\text{Ln}-\text{O}$  (табл. 2).

Останній факт вказує на неможливість знаходження значно більших, ніж РЗЕ, атомів Ba в позиції 8i між перовськітоподібними блоками та на їх локалізацію (аналогічно ШПС  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  [5]) лише в позиції 4b у великих внутрішньоблочних порожнинах перовськітоподібного блока. Враховуючи недостатню кількість атомів Ba в ШПС  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  для повного заповнення позиції 4b, а також співвідношення розмірів атомів Ba, Sr та La, можна припустити, що склад внутрішньоблочного кубооктаедра ШПС  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  буде близький до формули  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{O}_{12}$ , проте не виключена можливість також часткового входження до його складу і атомів La.

Одержані дані показали, що заміна атомів Ba на менші за розмірами атоми Sr в тетрагональній (пр. гр.  $P4_2/mnm$ ) ШПС  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  по типу  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  призводить до пониження симетрії кристалічної ґратки до ромбічної (пр. гр.  $Fmmm$ ). При цьому відбувається досить істотне зменшення ступеня деформації внутрішньоблочних поліедрів  $\text{A}(1)\text{O}_{12}$  (більш ніж на порядок) та зовнішньоблочних поліедрів  $\text{A}(2)\text{O}_9$  (в 2,5–3 рази), а значення  $\Delta\text{A}(1)\text{O}_{12}$  і  $\Delta\text{A}(2)\text{O}_9$  для  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  близькі до таких для  $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  (пр. гр.  $Fmmm$ ) (див. табл. 2).

Аналіз залежностей величин ступеня деформації поліедрів  $\text{A}(1)\text{O}_{12}$ ,  $\text{A}(2)\text{O}_9$ ,  $\text{InO}_6$  та довжини зв'язків метал–оксиген від ступеня заміщення атомів Ba на атоми Sr в ШПС  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  показав, що зі збільшенням значення  $x$  відбуваються такі зміни:

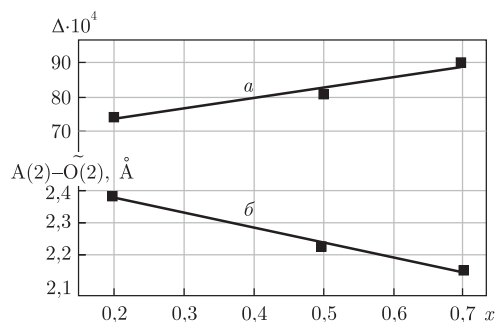


Рис. 3. Залежності ступеня деформації зовнішньоблочних поліедрів  $AO_9$  в ШПС  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$  (а) та довжини міжблочного зв'язку  $A(2)-O(2)$  в зовнішньоблочних поліедрах  $AO_9$  ШПС  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$  (б) від ступеня заміщення атомів Ва (значення  $x$ )

- 1) зростає деформація зовнішньоблочних поліедрів  $A(2)O_9$  (рис. 3, а);
- 2) зменшується довжина міжблочного зв'язку  $A(2)-O(2)$  в зовнішньоблочних поліедрах  $A(2)O_9$  ШПС  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$  (див. рис. 3, б).

Перша призводить до зростання напруженості в міжблочному просторі ШПС  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ , а друга наближує будову ШПС  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$  до будови тривимірного перовськіту. Кінцевим результатом наростання дії цих факторів є руйнація ШПС фаз  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$  при  $x > 0,75$ .

Таким чином, у даній роботі встановлено умови ізовалентного заміщення атомів Ва в ШПС  $BaLa_2In_2O_7$  по типу  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$  та методом Рітвельда визначено кристалічну структуру трьох ізовалентно заміщених індатів складу  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$  ( $x = 0,2, 0,5$  та  $0,7$ ), проаналізовано особливості будови їх ШПС та встановлено взаємозв'язки склад — будова шаруватої структури, зокрема, виявлено характер впливу вмісту атомів стронцію на ступінь деформації міжблочних поліедрів  $AO_9$  і довжини міжблочних відстаней  $-O-A-O-$  в ШПС  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ .

## Цитована література

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. – 14, No 4. – P. 1455–1471.
3. Тітов Ю. О., Слободяник М. С., Краєвська Я. А. Кристалохімічні критерії існування сполук і фаз Руддлессдена–Поппера типу  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$  // Укр. хим. журн. – 2012. – 78, № 5. – С. 8–13.
4. Марків В. Я., Білявіна Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тези доп. Другої міжнар. конф. "КФМ – 97", 14–16 жовтня 1997 р. – Львів: Вид-во наук. тов-ва ім. Т. Г. Шевченка, 1997. – С. 260–261.
5. Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Краєвська Я. А., Яцук В. П. Синтез та кристалічна структура  $BaLn_2In_2O_7$  // Доп. НАН України. – 2010. – № 1. – С. 148–154.
6. Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Краєвська Я. А., Чумак В. В. Синтез та кристалічна структура шаруватих скандатів  $SrLn_2Sc_2O_7$  // Доп. НАН України. – 2009. – № 3. – С. 155–161.
7. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. – 1976. – A32, No 5. – P. 751–767.

## References

1. *Alexandrov K. S., Beznosikov B. V.* Perovskites. The present and future, Novosibirsk: Publ. SO RAN, 2004 (in Russian).
2. *Schaak R. E., Mallouk T. E.* Chem. Mater., 2002, **14**, No 4: 1455–1471.
3. *Titov Yu. A., Slobodyanik M. S., Krayevska Ya. A.* Ukr. Khim. Zh., 2012, **78**, No 5: 8–13 (in Ukrainian).
4. *Markiv V. Ya., Belyavina N. M.* Proc. of the IInd Intern. Conf. "KFM-97", Lviv 14–16 October, 1997: 260–261 (in Ukrainian).
5. *Titov Yu. A., Belyavina N. M., Markiv V. Ya., Slobodyanik M. S., Krayevska Ya. A., Yaschuk V. P.* Dopov. NAN Ukraine, 2010, No 1: 148–154 (in Ukrainian).
6. *Titov Yu. A., Belyavina N. M., Markiv V. Ya., Slobodyanik M. S., Krayevska Ya. A., Chumak V. V.* Dopov. NAN Ukraine, 2009, No 3: 155–161 (in Ukrainian).
7. *Shannon R. D.* Acta Cryst., 1976, **A32**, No 5: 751–767.

Надійшло до редакції 06.10.2015

**Ю. А. Титов<sup>1</sup>, Н. Н. Белявина<sup>1</sup>,**

член-корреспондент НАН України **Н. С. Слободяник<sup>1</sup>, В. В. Чумак<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

<sup>2</sup>Житомирський національний університет ім. Івана Франка

*E-mail:* tit@univ.kiev.ua

### **Кристаллическая структура изовалентно замещенных слоистых индатов $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$**

Установлены условия изовалентного замещения атомов Ba в слоистой перовскитоподобной структуре (СПС)  $BaLa_2In_2O_7$  по типу  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 0,75$ ). Методом рентгеновской дифракции на порошке определена СПС индатов  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$  ( $x = 0,2, 0,5$  и  $0,7$ ). Установлена принадлежность СПС  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$  к структурному типу  $SrLa_2Sc_2O_7$  (пр. гр. *Fm $\bar{3}m$* ) и выявлены взаимосвязи состав – строение СПС. Показано, что увеличение содержания стронция в СПС  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$  повышает степень деформации межблочных полиэдров  $AO_9$  и уменьшает длину межблочного расстояния  $A(2)–O(2)$  в СПС  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$ .

**Ключевые слова:** слоистая перовскитоподобная структура, изоморфное замещение, порошковая рентгеновская дифракция.

**Yu. A. Titov<sup>1</sup>, N. M. Belyavina<sup>1</sup>,**

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanik<sup>1</sup>, V. V Chumak<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kiev

<sup>2</sup>Ivan Franko State University of Zhytomyr

*E-mail:* tit@univ.kiev.ua

### **Crystal structure of isovalent substituted layered indates $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$**

Conditions of isovalent substitution of barium atoms in layered perovskite-like structure (LPS) of  $BaLa_2In_2O_7$  by the type  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) are determined. The LPS of indates  $Ba_{1-x}Sr_xLa_2In_2O_7$  ( $x = 0.2, 0.5, \text{ and } 0.7$ ) are determined by X-ray powder diffraction. It is found

that the LPS of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  belongs to the  $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ -type structure (sp. gr.  $Fmmm$ ), and the interrelations composition – constitution of LPS are determined. It is shown that the increase of the strontium content in LPS  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$  increases a degree of deformation of interblock polyhedra  $\text{AO}_9$  and decreases the length of the interblock distance  $\text{A}(2)–\text{O}(2)$  in LPS  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ .

**Keywords:** layered perovskite-like structure, isomorphous substitution, X-ray powder diffraction.