

Ю. О. Тітов, Н. М. Білявина, В. Я. Марків,
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник, Я. А. Краєвська,
В. П. Яцук

Синтез і кристалічна структура $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$

Синтезовано індати $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) та методом рентгенівської дифракції на порошках визначено їх кристалічні шаруваті перовськітоподібні структури (ШПС). Проаналізовано особливості будови двошарової ШПС $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Nd}$) та виявлено фактори, що сприяють морфотропному переходу ШПС.

Вдале поєднання фотокаталітичних, надпровідних та іонообмінних властивостей дозволяє віднести більшість представників сімейства шаруватих сполук Руддлессена–Поппера до числа перспективних матеріалів сучасної техніки [1].

З публікацій відомі дуже обмежені дані про існування індієвісних представників цього сімейства загального складу $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_n\text{In}_n\text{O}_{3n+1}$ (A^{II} – лужноземельний метал, n – число шарів октаедрів InO_6 у перовськітоподібному блоці) із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС). Зокрема, синтезовано сполуки з одношаровою $\text{Sr}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-d}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) [2] та двошаровою $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) структурами, а також визначено кристалічну структуру $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ [3, 4]. Систематичних досліджень можливості синтезу двошарових індатів $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{In}_2\text{O}_7$ досі не проводилось, а наявність даних щодо будови лише одного двошарового індату $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ не давало змоги провести аналіз особливостей кристалічної структури всього ряду $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$.

Метою нашої роботи було дослідження можливості синтезу та визначення кристалічної структури двошарових перовськітоподібних індатів сімейства Руддлессена–Поппера загального складу $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Індати $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ синтезували шляхом сумісної кристалізації (випаровування при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів ацетату барію та нітратів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) й індію з співвідношенням $\text{Ba} : \text{Ln} : \text{In} = 1 : 2 : 2$ з подальшою термообробкою отриманого продукту на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів азоту. Отриману таким чином шихту суміснозакристалізованих нітратів (СЗН) перетирали, запресовували в диски і піддавали прожаренню при 1570 К до досягнення незмінного фазового складу. Як вихідні в роботі використовували ацетат барію та нітрати РЗЕ і індію марок “хч”.

Кристалічну структуру $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ досліджували методом порошку. Дифракційні спектри записували в мідному фільтрованому випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-3 (дискретний режим, крок сканування $0,03^\circ$, експозиція в точці 5 с). Управління процесом зйомки, збирання інформації, первинна обробка дифракційних спектрів та структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу [5]. Виміри інтенсивності сигналу другої оптичної гармоніки $I_{2\omega}$ лазерного випромінювання проведені на полікристалічних зразках за методикою [6] з використанням ІАГ : Nd лазера ($\lambda_\omega = 1,064$ мкм і $\lambda_{2\omega} = 0,532$ мкм). Як еталон при оцінці нецентросиметричності структури використано порошок чотиришарового сегнетоелектрика $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ тієї самої дисперсності, що і досліджувані зразки (~ 2 мкм).

Оскільки входження в ШПС оксидних сполук характерне лише для найбільших за розмірами атомів РЗЕ, визначальними об'єктами при оцінці можливості існування сполук із ШПС у рядах очікуваних шаруватих індатів $A^{II}Ln_2In_2O_7$ були лантановмісні зразки $A^{II}La_2In_2O_7$.

Однофазні Са-вмісні зразки термооброблених СЗН валового складу $CaLa_2In_2O_7$ мали структуру ромбічного перовськіту, періоди кристалічної ґратки якої ($a = 11,429(7)$ нм, $b = 8,214(8)$ нм, $c = 11,823(9)$ нм) близькі до таких, які наведені в [7] для $LaInO_3$. Це дає підставу розглядати їх як дефектний перовськіт загального складу $ABO_{3-\delta}$, частина В-позицій якого заповнена атомами лантану ($2,5(Ca_{0,4}La_{0,6})(In_{0,8}La_{0,2})O_{2,8}$). Неоднофазні зразки валового складу $SrLa_2In_2O_7$, крім основної фази типу $ABO_{3-\delta}$ зі структурою ромбічного перовськіту (періоди її кристалічної ґратки ($a = 11,46(1)$ нм, $b = 8,16(1)$ нм, $c = 11,77(2)$ нм) близькі до таких для $LaInO_3$) містять невелику домішку неідентифікованої нами фази (фаз).

Рентгенофазовий аналіз термооброблених зразків СЗН барію, РЗЕ та індію показав утворення лише трьох індивідуальних шаруватих індатів $BaLn_2In_2O_7$ з $Ln = La, Pr, Nd$. Зразки валового складу $BaLn_2In_2O_7$ з $Ln = Sm, Eu$ багатофазні, причому домінуючою фазою в них є фаза зі структурою ромбічного перовськіту $LnInO_3$.

Дифрактограми синтезованих термообробкою СЗН індатів $BaLn_2In_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd$) подібні до дифрактограми отриманого за керамічною технологією двошарового $BaLa_2In_2O_7$ [3], а їх індексування показало належність кристалічної структури $BaLn_2In_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd$) до тетрагональної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах $BaLn_2In_2O_7$ вказує на такі можливі просторові групи: центросиметричну $P4_2/mnm$ та нецентросиметричні $P4_2nm$ або $P4\bar{n}2$.

Результати тесту на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання показали, що відносна інтенсивність сигналу $I_{2\omega}$ для $BaLn_2In_2O_7$ ($Ln = La, Pr, Nd$) не перевищує $0,01I_{2\omega}$ для нецентросиметричної сполуки $La_4Ti_4O_{14}$ із ШПС. Така незначна величина $I_{2\omega}$ однозначно вказує на належність кристалічної структури $BaLn_2In_2O_7$ до центросиметричної просторової групи $P4_2/mnm$.

Враховуючи ізоструктурність шаруватих індатів $BaLn_2In_2O_7$, первинну оцінку координатних параметрів атомів для вихідних моделей структур $BaLn_2In_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd$) проводили за відомими структурними даними для $BaLa_2In_2O_7$ [3] (пр. гр. $P4_2/mnm$). Зіставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність. Результати уточнення моделей структури $BaLn_2In_2O_7$ ($Ln = Pr, Nd$) та їх дифракційні дані зведено в табл. 1–3 і на рис. 1, 2. У цих таблицях наведено відповідні кристалографічні дані для синтезованого нами термообробкою СЗН $BaLa_2In_2O_7$. Уточнені шляхом розрахунку структури складу сполук $BaLn_2In_2O_7$ у межах похибки визначення відповідають експериментально заданим.

Таблиця 1. Кристалографічні дані для $BaLn_2In_2O_7$ (пр. гр. $P4_2/mnm$ (№ 136))

Ln	Періоди кристалічної ґратки, нм	Незалежні відбиття	Загальний ізотропний В-фактор, нм ²	Фактор недостовірності, R_w
La	$a = 0,5915(2), c = 2,086(1)$	131	$1,55(4) \cdot 10^{-2}$	0,044
Pr	$a = 0,5911(1), c = 2,0606(4)$	111	$0,08(6) \cdot 10^{-2}$	0,064
Nd	$a = 0,58969(8), c = 2,0491(3)$	136	$0,05(3) \cdot 10^{-2}$	0,057

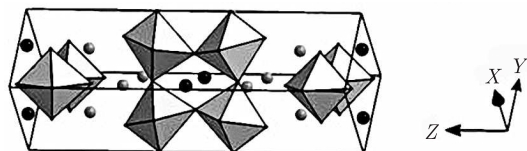


Рис. 1. Кристалічна структура $\text{BaPr}_2\text{In}_2\text{O}_7$ у вигляді октаедрів InO_6 та атомів Ва (темні кружечки) і Пр (світлі кружечки)

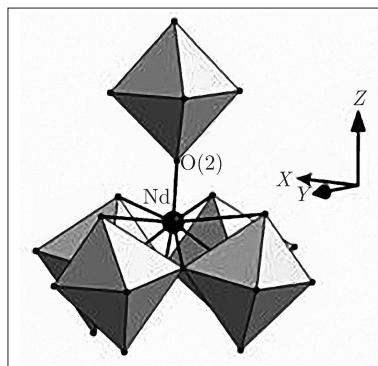


Рис. 2. Будова міжблочної границі в шаруватій перовськітоподібній структурі $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $P4_2/mnm$)

Основними структурними одиницями індатів $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) є безпосередньо не зв'язані між собою двовимірні (нескінченні в напрямках осей X і Y) перовськітоподібні блоки, кожен з яких складається з двох шарів деформованих октаедрів InO_6 (рис. 1). У напрямі діагоналі площини XY суміжні блоки зміщені один відносно іншого на половину ребра перовськітового куба, розділені шаром поліедрів MeO_9 та з'єднуються один з одним за допомогою зв'язків $-\text{O}-\text{Me}-\text{O}-$.

Таблиця 2. Координати атомів у структурах $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$

Атом	Позиція		X	Y	Z			
Ba	4f		X_{Ba}	Y_{Ba}	0			
Ln	8j		X_{Ln}	Y_{Ln}	Z_{Ln}			
In	8j		X_{In}	Y_{In}	Z_{In}			
O(1)	4g		$X_{\text{O}(1)}$	$Y_{\text{O}(1)}$	0			
O(2)	8j		$X_{\text{O}(2)}$	$Y_{\text{O}(2)}$	$Z_{\text{O}(2)}$			
O(3)	8h		0	0,5	$Z_{\text{O}(3)}$			
O(4)	4e		0	0	$Z_{\text{O}(4)}$			
O(5)	4e		0	0	$Z_{\text{O}(5)}$			
Координатні параметри								
Ln	X_{Ba}	Y_{Ba}	X_{Ln}	Y_{Ln}	Z_{Ln}	X_{In}	Y_{In}	Z_{In}
La	0,2488(2)	0,2488(2)	0,2689(2)	0,2689(2)	0,1853(2)	0,2592(2)	0,2592(2)	0,4001(3)
Pr	0,2576(3)	0,2576(3)	0,2741(2)	0,2741(2)	0,1852(2)	0,2595(2)	0,2595(2)	0,3985(3)
Nd	0,2580(2)	0,2580(2)	0,2775(3)	0,2775(3)	0,1852(2)	0,2572(3)	0,2572(3)	0,3979(2)
Ln	$X_{\text{O}(1)}$	$Y_{\text{O}(1)}$	$X_{\text{O}(2)}$	$Y_{\text{O}(2)}$	$Z_{\text{O}(2)}$	$Z_{\text{O}(3)}$	$Z_{\text{O}(4)}$	$Z_{\text{O}(5)}$
La	0,806(2)	0,194(2)	0,184(2)	0,184(2)	0,290(2)	0,096(2)	0,126(2)	0,383(2)
Pr	0,802(2)	0,198(2)	0,184(2)	0,184(2)	0,289(3)	0,098(2)	0,128(2)	0,390(3)
Nd	0,775(3)	0,225(3)	0,183(2)	0,183(2)	0,287(2)	0,109(4)	0,130(2)	0,395(2)

Вісім (чотири O(2), два O(3), один O(4) та один O(5)) атомів кисню поліедра MeO₉ належать до того ж блока, що і атоми Me, а дев'ятий атом кисню (O(2)) належить до сусіднього блока (рис. 2). Цей міжблочний зв'язок Me–O(2) найкоротший (0,230(2)–0,223(2) нм) серед усіх зв'язків поліедра MeO₉ (табл. 3), а його довжина наближається до мінімально відомих відстаней Ln–O. Це дає підставу для висновку про неможливість знаходження набагато більших (ніж атоми РЗЕ) атомів барію в поліедрах MeO₉ між перовськітоподібними блоками і вказує на їх локалізацію лише в позиції 4f у великих внутрішньоблочних пустотах перовськітоподібного блока, де їх координаційним поліедром є деформований кубооктаедр BaO₁₂.

Характер розподілу атомів барію та РЗЕ між кристалографічними позиціями 4f та 8j ШПС BaLn₂In₂O₇ був проаналізований нами також шляхом розрахунку величини сум валентностей зв'язків (СВЗ) цих атомів у поліедрах MeO₉ й MeO₁₂ (табл. 4). Розрахунки валентності зв'язку (*s*) проводили за формулою $s = \exp((R_0 - R)/B)$ [9], де R_0 – табу-

Таблиця 3. Міжатомні відстані (нм), ступінь деформації поліедрів MeO_n (Δ) і деякі кути зв'язків (град) у кристалічних структурах BaLn₂In₂O₇

BaLa ₂ In ₂ O ₇		BaPr ₂ In ₂ O ₇		BaNd ₂ In ₂ O ₇	
Поліедр BaO ₁₂		Поліедр BaO ₁₂		Поліедр BaO ₁₂	
Ba–2O(1)	0,264(2)	Ba–2O(1)	0,272(1)	Ba–2O(1)	0,286(3)
Ba–4O(3)	0,290(1)	Ba–4O(3)	0,291(3)	Ba–4O(3)	0,306(2)
Ba–2O(5)	0,322(2)	Ba–2O(5)	0,304(2)	Ba–2O(5)	0,295(2)
Ba–2O(1)	0,331(1)	Ba–2O(1)	0,324(1)	Ba–2O(1)	0,306(3)
Ba–2O(4)	0,335(1)	Ba–2O(4)	0,341(2)	Ba–2O(4)	0,342(1)
Ba–O _{сеп.}	0,305	Ba–O _{сеп.}	0,304	Ba–O _{сеп.}	0,307
Δ	$72 \cdot 10^{-4}$	Δ	$56 \cdot 10^{-4}$	Δ	$32 \cdot 10^{-4}$
Поліедр LaO ₉		Поліедр PrO ₉		Поліедр NdO ₉	
La–1O(2)*	0,230(2)	Pr–1O(2)*	0,227(1)	Nd–1O(2)*	0,223(2)
La–1O(5)	0,240(1)	Pr–1O(5)	0,244(1)	Nd–1O(5)	0,248(1)
La–2O(2)	0,252(2)	Pr–2O(2)	0,249(2)	Nd–2O(2)	0,247(1)
La–1O(4)	0,257(1)	Pr–1O(4)	0,258(2)	Nd–1O(4)	0,258(1)
La–2O(3)	0,281(2)	Pr–2O(3)	0,276(1)	Nd–2O(3)	0,262(3)
La–2O(2)	0,351(1)	Pr–2O(2)	0,354(1)	Nd–2O(2)	0,356(2)
La–O _{сеп.}	0,277	Pr–O _{сеп.}	0,276	Nd–O _{сеп.}	0,273
Δ	$234 \cdot 10^{-4}$	Δ	$253 \cdot 10^{-4}$	Δ	$279 \cdot 10^{-4}$
Поліедр InO ₆		Поліедр InO ₆		Поліедр InO ₆	
In–1O(4)	0,209(1)	In–1O(4)	0,208(2)	In–1O(4)	0,210(1)
In–2O(3)	0,209(2)	In–2O(3)	0,209(1)	In–2O(3)	0,209(2)
In–1O(1)	0,212(1)	In–1O(1)	0,212(2)	In–1O(1)	0,210(1)
In–1O(5)	0,220(2)	In–1O(5)	0,218(2)	In–1O(5)	0,215(2)
In–1O(2)	0,238(1)	In–1O(2)	0,234(3)	In–1O(2)	0,236(2)
In–O _{сеп.}	0,216	In–O _{сеп.}	0,215	In–O _{сеп.}	0,215
Δ	$24 \cdot 10^{-4}$	Δ	$18 \cdot 10^{-4}$	Δ	$20 \cdot 10^{-4}$
\angle In–O(1)–In	159(1)	\angle In–O(1)–In	161(1)	\angle In–O(1)–In	172(1)
\angle In–O(3)–In	176(1)	\angle In–O(3)–In	176(1)	\angle In–O(3)–In	172(1)
\angle In–O(4)–In	150(1)	\angle In–O(4)–In	150(1)	\angle In–O(4)–In	148(1)
\angle In–O(5)–In	161(1)	\angle In–O(5)–In	171(1)	\angle In–O(5)–In	177(1)

Примітка. Ступінь деформації поліедрів MeO_n у кристалічній структурі BaLn₂In₂O₇ розраховано за формулою: $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$ (R_i – відстані Me–O, \bar{R} – середня відстань Me–O, n – координаційне число) [8]. * Міжблочна відстань (O(2) – атом кисню октаедра InO₆ із сусіднього перовськітоподібного блока).

льована величина довжини одновалентного зв'язку (нм), R — експериментальна величина довжини зв'язку (нм), а B — табульована величина дисперсії довжин зв'язку, яку використовували 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. Як видно з даних табл. 4, величини СВЗ атомів барію та РЗЕ у гіпотетичних поліедрах BaO_9 та LnO_{12} значно відрізняються від їх хімічних валентностей, у той час як при розташуванні атомів барію у позиції 4f, а атомів РЗЕ в позиції 8j величини СВЗ цих елементів набагато ближчі до їх валентностей.

Результати проведених розрахунків вказують на упорядкований розподіл атомів барію та РЗЕ у ШПС $BaLn_2In_2O_7$ із локалізацією атомів барію лише у внутрішньоблочних кубооктаедричних пустотах перовськітоподібного блока, а атомів РЗЕ лише у поліедрах LnO_9 . Імовірною причиною такого характеру розподілу атомів барію та РЗЕ у двошаровій ШПС $BaLn_2In_2O_7$ є, очевидно, прагнення відносно менших атомів РЗЕ заселяти менші за розміром поліедри MeO_9 . Зазначимо, що із дев'яти атомів кисню поліедра LnO_9 два атоми $O(2)$ розташовані на значно більших відстанях (0,351(1)–0,356(2) нм (див. табл. 3)) від атома РЗЕ, ніж решта, тому координаційне число атомів РЗЕ можна розглядати як $7 + 2$.

Зіставлення міжкатомних відстаней $Me-O$ і ступеня деформації (Δ) поліедрів MeO_n у ШПС $BaLn_2In_2O_7$ (див. табл. 3) показало різний характер їх залежності від розміру атома РЗЕ. Так, із зменшенням іонного радіуса РЗЕ розмір найбільш деформованих у ШПС $BaLn_2In_2O_7$ поліедрів LnO_9 очікувано зменшується, а величина ступеня їх деформації, яка вже для $BaLa_2In_2O_7$ ($234 \cdot 10^{-4}$) є однією з найбільших серед сполук сімейства Руддлессдена–Поппера, поступово зростає до $279 \cdot 10^{-4}$ для $BaNd_2In_2O_7$. Це дає підстави для припущення, що однією з основних причин обмеженості ряду двошарових індатів $BaLn_2In_2O_7$ є дестабілізація ШПС внаслідок наростання деформованості поліедрів LnO_9 .

Величина ступеня деформації міжблочних поліедрів MeO_9 у двошаровій ШПС $BaLa_2In_2O_7$ ($234 \cdot 10^{-4}$) більше ніж у 2 рази перевищує відповідну величину для синтезованого нами $BaLaInO_4$ (пр. гр. $Pbca$, $\Delta(Ba,La)O_9 = 106 \cdot 10^{-4}$) з одношаровою ШПС. Слід було очікувати, що в тришарових ($n = 3$) індатах $BaLn_3In_3O_{10}$ ступінь деформації поліедрів MeO_9 буде ще більшим, ніж у двошарових $BaLa_2In_2O_7$, що унеможливить утворення тришарових $BaLn_3In_3O_{10}$ внаслідок руйнування їх ШПС. Дійсно, рентгенофазовий аналіз термооброблених зразків СЗН із співвідношенням $Ba : La : In = 1 : 3 : 3$ показав, що вони складаються з двошарового $BaLa_2In_2O_7$ та ромбічного перовськіту $LaInO_3$.

Внутрішньоблочні кубооктаедри BaO_{12} значно менше деформовані, ніж зовнішньоблочні поліедри LnO_9 , які “зшивають” сусідні перовськітоподібні блоки. На протипагу поліедрам LnO_9 , ступінь деформації поліедрів BaO_{12} зменшується із зростанням порядкового

Таблиця 4. Розраховані величини сум валентностей зв'язків (СВЗ) для атомів барію та РЗЕ в поліедрах MeO_n ШПС $BaLn_2In_2O_7$

Ln	R_0 , нм	СВЗ			
		Позиція 4f		Позиція 8j	
		Поліедр		Поліедр	
		BaO_{12}	LnO_{12}	BaO_9	LnO_9
La	0,2172	1,92	1,42	3,77	2,78
Pr	0,2138	1,86	1,25	3,92	2,63
Nd	0,2105	1,59	0,98	4,29	2,64

Примітка. Для зв'язку $Ba-O$ величина $R_0 = 0,2285$ нм [9].

номеру РЗЕ. При цьому зміна відстаней Ва–О має такий характер, що для $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ координаційне число атомів барію можна розглядати як $10 + 2$ (див. табл. 3).

Октаедри InO_6 у перовськітоподібних блоках з'єднані між собою тільки вершинами (кожний октаедр має п'ять спільних вершин із суміжними октаедрами одного і того ж блока) і нахилені один до одного (див. табл. 3). Аналіз величин взаємного нахилу октаедрів InO_6 (відхилення кута зв'язку $\text{In}-\text{O}-\text{In}$ від 180°) у ШПС $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ показав, що зменшення розміру атома РЗЕ найістотніше позначається на нахилі ($\angle\text{In}-\text{O}(1)-\text{In}$) суміжних шарів октаедрів InO_6 двошарового перовськітоподібного блока, який пропорційний величині R_{Ln} (див. табл. 3). Взаємний нахил октаедрів у межах одного шару перовськітоподібного блока (кути $\angle\text{In}-\text{O}(3)-\text{In}$, $\angle\text{In}-\text{O}(4)-\text{In}$ та $\angle\text{In}-\text{O}(3)-\text{In}$) зазнає при цьому значно менших змін.

На відміну від поліедрів LnO_9 та BaO_{12} , розміри та характер деформації октаедрів InO_6 у перовськітоподібних блоках ШПС усіх $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ дуже близькі, а ступінь їх деформації в усіх двошарових індатах відносно невеликий і лежить в межах $\Delta = (18-24) \cdot 10^{-4}$ (див. табл. 3). Необхідно також зазначити, що в ШПС $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ з усіх атомів кисню октаедрів InO_6 найбільш віддаленим ($(0,234(3)-0,238(1)$ нм) від атома індію є зовнішньоблочний атом $\text{O}(2)$, саме через який і здійснюється зв'язування перовськітоподібного блоку та шару поліедрів LnO_9 (див. табл. 3, рис. 2).

Таким чином, авторами даного повідомлення визначено положення границі морфотропного переходу ШПС в ряду двошарових індатів $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$, термообробкою СЗН вперше синтезовано двошаровий індат $\text{BaPr}_2\text{In}_2\text{O}_7$ та вперше визначена ШПС $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$). Аналіз міжатомних відстаней, сум валентностей зв'язків та ступінь деформації поліедрів вперше дозволив визначити основні закономірності впливу типу атома РЗЕ на будову двошарової ШПС індатів $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ та виявити фактори, що сприяють морфотропному переходу ШПС.

1. *Schaak R. E., Mallouk T. E.* Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions // *Chem. Mater.* – 2002. – **14**, No 4. – P. 1455–1471.
2. *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. – **149**, No 1./2. – P. 53–57.
3. *Caldes M., Michel C., Rouillon T. et al.* Novel indates $\text{Ln}_2\text{BaIn}_2\text{O}_7$, $n = 2$ members of Ruddlesden-Popper family ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) // *J. Mater. Chem.* – 2002. – **12**, No 3. – P. 473–476.
4. *Pelle F., Gardant N., Antic-Fidancev E. et al.* Structural and spectroscopic study of a new indium based oxide // *Ann. Chim.: Sci. Mater.* – 1998. – **23**, No 1./2. – P. 327–330.
5. *Марків В. Я., Белявіна Н. М.* Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тези доп. II Міжнар. конф. “КФМ 97”. – Львів, 1997. – С. 260–261.
6. *Леонов А. П., Стефанович С. Ю.* Развитие метода ГВГ для выявления и изучения нецентросимметричных фаз на поликристаллических образцах // *Получение и применение сегнетоматериалов в народном хозяйстве.* – Москва: Изд. МДНТП, 1984. – С. 21–36.
7. *Powder Diffraction File 2003.* – PDF – 2, Database Sets 1–89.
8. *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.
9. *Brown I. D., Altermatt D.* Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database // *Acta Cryst.* – 1985. – **B41**, No 4. – P. 244–247.

Yu. A. Titov, N. M. Belyavina, V. Ya. Markiv,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanik,**
Ya. A. Krayevska, V. P. Yaschuk

Synthesis and crystal structure of $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$

The indates $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Pr, Nd) have been synthesized, and their crystal layer perovskite-like structures (LPS) have been determined by X-ray powder diffraction. The peculiarities of two-layer LPS of $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (Ln = La–Nd) have been analyzed, and the factors which promote the morphotropic transition of LPS have been discovered.