

УДК 546.42''654''631''682

Ю.О. Тітов ^a, Н.М. Білявина ^a, М.С. Слободяник ^a, В.В. Чумак ^b, О.І. Наконечна ^aВПЛИВ СКЛАДУ НА БУДОВУ ШАРУВАТОЇ СТРУКТУРИ $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ ^a Київський національний університет імені Тараса Шевченка^b Житомирський державний університет імені Івана Франка

Методами рентгенівської порошкової дифракції встановлено, що атоми Скандію у шаруватій перовськітоподібній структурі скандату SrNdScO_4 заміщуються за типом $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ за умови $0 \leq x \leq 0,85$. При більших ($x > 0,85$) ступенях ізовалентного заміщення атомів Скандію на атоми Індію в одношарових скандатоіндатах $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ починається руйнування шаруватої структури з утворенням другої фази зі структурою типу CaFe_2O_4 , кількісний вміст якої зростає майже до 100% при $x=1$. Методом Рітвельда визначена орторомбічна (просторова група $Pbca$) кристалічна структура фаз складу $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ зі ступенями заміщення атомів Скандію, рівними 0,25, 0,5 та 0,7. Основою шаруватої перовськітоподібної структури фаз $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ є двовимірні перовськітоподібні блоки, які складаються з одного шару сполучених лише вершинами деформованих октаедрів $(\text{Sc},\text{In})\text{O}_6$. Прямі зв'язки $(\text{Sc},\text{In})-\text{O}-(\text{Sc},\text{In})$ між октаедрами суміжних блоків відсутні. Поміж сусідніми блоками розташований шар поліедрів $(\text{Sr},\text{Nd})\text{O}_9$, а з'єднання перовськітоподібних блоків між собою здійснюється за допомогою $-\text{O}_2-(\text{Sr},\text{Nd})-\text{O}_2-$ міжблочних зв'язків. Співставлення особливостей будови скандату SrNdScO_4 та фаз $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ показало, що ізовалентне заміщення атомів Скандію на більші за розміром атоми Індію в одношаровій структурі $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ приводить до послідовного збільшення ступеня деформації міжблочних поліедрів $(\text{Sr},\text{Nd})\text{O}_9$, середньої відстані $(\text{Sc},\text{In})-\text{O}$ в октаедрах $(\text{Sc},\text{In})\text{O}_6$ та їх нахилу один до одного, а також до суттєвого зростання довжини міжблочного зв'язку $(\text{Sr},\text{Nd})-\text{O}_2$ (з 0,226(1) нм при $x=0$ до 0,238(1) нм при $x=0,3-0,7$). Збільшення відстані між перовськітоподібними блоками послаблює міцність їх зв'язування між собою, а при зростанні ступеня деформації міжблочних поліедрів $(\text{Sr},\text{Nd})\text{O}_9$ та нахилу сусідніх октаедрів $(\text{Sc},\text{In})\text{O}_6$ один до одного збільшується напруженість структури. Сумарна дія цих факторів приводить до дестабілізації і руйнування шаруватої перовськітоподібної структури і зумовлює як обмеженість розмірів діапазону твердих розчинів $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ з шаруватою перовськітоподібною структурою ($0 \leq x \leq 0,85$), так і неможливість утворення та існування індату SrNdInO_4 з цим типом структури.

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

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-124-3-53-58

Вступ

Сполуки типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) викликають значний інтерес, зумовлений наявністю у них цінних фізико-хімічних властивостей, серед яких: оптичні, іонообмінні, провідні та перспективою їх застосування в якості твердих електродів та сенсорів вологості [1–9]. Значна частина властивостей оксидних сполук обумовле-

на особливостями будови їх кристалічної структури, причому кращими функціональними параметрами володіють, як правило, сполуки з деформованою структурою.

Одним із шляхів впливу на будову і відповідно на структурно залежні властивості оксидних сполук є ізоморфні заміщення атомів. Взаємозв'язки склад–будова для сполук $\text{SrLnB}^{\text{III}}\text{O}_4$ із одношаровою ($n=1$) ШПС досліджено у ви-

падку заміщення атомів А-позиції ШПС ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaInO}_4$ [10] та $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$ [11]). Враховуючи, що основою ШПС є оксигенооктаедричний каркас атомів типу В, безсумнівний інтерес становить визначення впливу заміщення атомів типу В на будову ШПС $\text{SrLnB}^{\text{III}}\text{O}_4$, зокрема виявлення кристалохімічних факторів, які обумовлюють меншу протяжність ШПС в ряду індатів SrLnInO_4 ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Pr}$) [12] порівняно зі скандатами SrLnScO_4 ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Eu}$) [13].

Мета даної роботи – встановлення характеру впливу ізовалентного заміщення атомів скандію на будову одношарової ШПС фаз складу $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$.

Методика експерименту

Синтез $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ проводився шляхом сумісної кристалізації (випаровування при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів нітратів Sr, Nd, Sc та In зі співвідношенням $\text{Sr}:\text{Nd}:\text{Sc}:\text{In}=1:1:(1-x):x$, з наступним термообробленням одержаного продукту на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів азоту. Отриману таким способом шихту перетирали, пресували у вигляді дисків і піддавали багатоступеневій термообробці при 1570 К до досягнення незмінного фазового складу. Як вихідні у роботі використано водні розчини нітратів Sr, Nd, Sc та In кваліфікації «х.ч.».

Рентгенівські дифракційні спектри полікристалічних зразків отримано на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 в дискретному режимі (крок сканування $0,02^\circ$, експозиція в точці 7 с, інтервал кутів $2\theta=18-82^\circ$) на мідному фільтрованому (дуговий графітовий монохроматор перед лічильником) 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 роботі [14].

Результати та їх обговорення

Дифрактограми фаз $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ з ШПС подібні дифрактограмам відомих одношарових індатів SrLnInO_4 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$) [12]. Їх індексування показало належність ШПС $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ до ромбічної сингонії, а систематика погасань відбиттів (присутні відбиття: hkl – будь які, $0kl$ з $k=2n$, $h0l$ з $l=2n$, $hk0$ з $h=2n$, $h00$, $0k0$, $00l$ з $h,k,l=2n$) відповідає центросиметричній просторовій групі $Pbca$. Результати аналізу фазового складу зразків і залежності об'ємів елементарних комірок фаз $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ з ШПС від складу (рис. 1,а) показали, що область існування фаз з ШПС в системі $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ становить

$0 \leq x \leq 0,85$. При подальшому зростанні ступеня заміщення атомів Скандію відбувається поступове руйнування ШПС з утворенням фази зі структурою типу CaFe_2O_4 , у оксигено-октаедричній В-позиції якої одночасно розташовані атоми Nd та In. Лінійний характер залежності об'ємів елементарних комірок фаз $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ із ШПС від ступеня заміщення атомів Скандію (рис. 1,а) дозволяє розглядати їх як обмежену низку твердих розчинів.

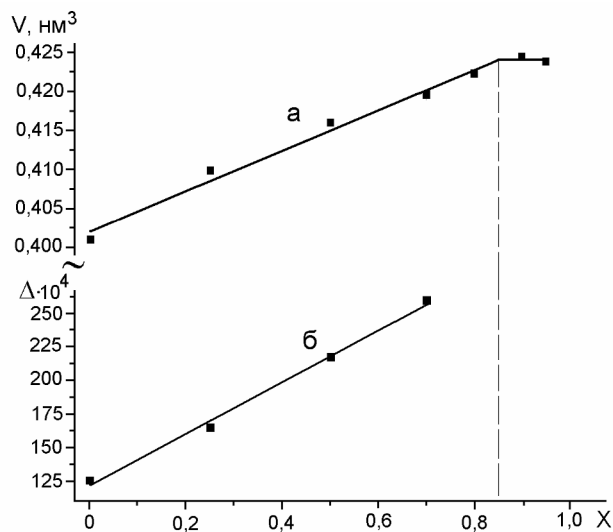


Рис. 1. Залежності об'ємів елементарних комірок фаз складу $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ (а) та ступеня деформації (Δ) поліедрів $(\text{SrNd})\text{O}_6$ в ШПС $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ (б) від ступеня заміщення атомів Скандію (значення x)

Для встановлення характеру впливу ізовалентного заміщення атомів Скандію на будову ШПС нами було здійснено визначення ШПС фаз $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ зі ступенями заміщення атомів скандію (x) рівними 0,25, 0,5 та 0,7.

Враховуючи ізоструктурну спорідненість ШПС $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ та SrLnInO_4 , первинну оцінку координатних параметрів атомів для початкових моделей ШПС фаз $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ здійснено за відомими структурними даними для індату SrLaInO_4 (пр. гр. $Pbca$) [12]. Співставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність. Результати уточнення побудованих в пр. гр. $Pbca$ моделей структури $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ наведені в табл. 1, 2 та на рис. 1,б. Уточнений при розрахунку структури склад цих фаз в межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

Основою ШПС фаз складу $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ є одношарові двовимірні (нескінченні в напрямках осей Y і Z) перовськітоподібні блоки зв'язаних вершинами октаєдрів BO_6 ($B=\text{In}, \text{Sc}$) (рис. 2,а). Октаєдри досить сильно деформовані (довжини відстаней $(\text{Sc},\text{In})-\text{O}$ знаходяться в межах від 0,203(1) до 0,222(2) нм), сполучені між собою тільки вершинами, причому кожний з октаєдрів має чотири спільні вершини з сусідніми октаєдрами одного і того ж блоку. Безпосередній зв'язок між октаєдрами сусідніх блоків відсутній. Перовськітоподібні блоки зсунуті один відносно одного на половину ребра перовськітового куба, розділені міжблочним шаром з полієдрів $(\text{Sr},\text{Nd})\text{O}_9$ і утримуються за допомогою зв'язків $-\text{O}-(\text{Sr},\text{Nd})-\text{O}-$.

В ШПС фаз $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ атоми Строн-

цію та Неодиму статистично розподілені в позиції 8с на межі перовськітоподібного блоку. В полієдрі $(\text{Sr},\text{Nd})\text{O}_9$ чотири атоми O1 та чотири атоми O2 належать тому ж перовськітоподібному блоку, що і атоми Sr та Nd, а дев'ятий атом Оксигену O2 є аксіальним атомом октаєдру $(\text{Sc},\text{In})\text{O}_6$ суміжного блоку (рис. 2, б). Довжина цього міжблочного зв'язку $(\text{Sr},\text{Nd})-\text{O}_2$ є однією з найкоротших в полієдрах $(\text{Sr},\text{Nd})\text{O}_9$ ШПС $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ (табл. 2).

Аналіз одержаних нами структурних даних показав, що у ряду фаз загального складу $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ зі збільшенням ступеню заміщення атомів Скандію на Індій спостерігаються наступні зміни в будові їх ШПС:

– суттєво зростає ступень деформації міжблочних полієдрів $(\text{Sr},\text{Nd})\text{O}_9$ (від $123 \cdot 10^{-4}$

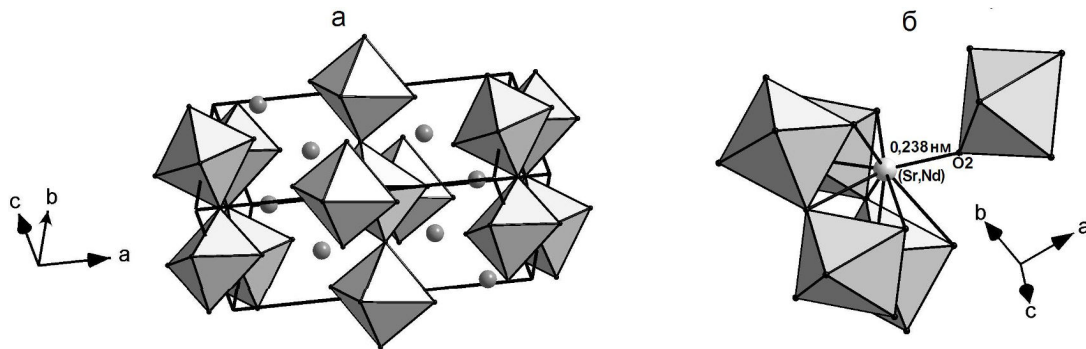


Рис. 2. Кристалічна структура $\text{SrNdSc}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_4$ у вигляді октаєдрів $(\text{Sc},\text{In})\text{O}_6$ та атомів Sr і Nd (кружечки) (а) та будова міжблочної границі в ШПС $\text{SrNdSc}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_4$ у вигляді октаєдрів $(\text{Sc},\text{In})\text{O}_6$ та атомів Sr, Nd (сірий кружечок) (б)

Таблиця 1

Структурні дані $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$

Позиція	Атом	Заповнення	$\text{SrNdSc}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{O}_4$			$\text{SrNdSc}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_4$			$\text{SrNdSc}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{O}_4$		
			X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
8с	Sr	0,5	0,1455(2)	0,9850(3)	0,9898(3)	0,1466(2)	0,9856(2)	0,9710(2)	0,1471(2)	0,9869(3)	0,9633(2)
8с	Nd	0,5	0,1455(2)	0,9850(3)	0,9898(3)	0,1466(2)	0,9856(2)	0,9710(2)	0,1471(2)	0,9869(3)	0,9633(2)
4b	Sc	1-x	0,5	0	0	0,5	0	0	0,5	0	0
4b	In	x	0,5	0	0	0,5	0	0	0,5	0	0
8с	O1	1	0,024(1)	0,242(2)	0,248(2)	0,029(1)	0,225(2)	0,221(2)	0,036(2)	0,191(2)	0,210(2)
8с	O2	1	0,332(3)	0,047(1)	0,081(2)	0,330(3)	0,063(1)	0,065(2)	0,330(3)	0,068(2)	0,048(1)
Просторова група			Pbca (№ 61)			Pbca (№ 61)			Pbca (№ 61)		
Параметри кристалічної ґратки, нм			a=1,2336(5) b=0,5779(2) c=0,5740(2)			a=1,2374(3) b=0,5796(2) c=0,5761(2)			a=1,2421(3) b=0,5814(1) c=0,5812(1)		
Незалежні відбиття			130			133			133		
Параметр текстури (вісь текстури 100)			-			0,690(7)			0,551(4)		
Загальний ізотропний В фактор (нм^2)			$0,87(5) \cdot 10^{-2}$			$0,68(4) \cdot 10^{-2}$			$0,97(1) \cdot 10^{-2}$		
Фактор недостовірності			$R_w=0,059$			$R_w=0,048$			$R_w=0,052$		

Таблиця 2

Міжатомні відстані (d), кути зв'язків (\angle) і ступені деформації (Δ) поліедрів (Sr,Nd)O₆ і (In,Sc)O₆ в кристалічній структурі SrNdScO₄ і SrNdSc_{1-x}In_xO₄

SrNdScO ₄ [8]		SrNdSc _{0,75} In _{0,25} O ₄		SrNdSc _{0,5} In _{0,5} O ₄		SrNdSc _{0,3} In _{0,7} O ₄	
Атом-атом	d, нм	Атом-атом	d, нм	Атом-атом	d, нм	Атом-атом	d, нм
(Sr,Nd)-O2	0,226(1)*	(Sr,Nd)-O2	0,237(2)	(Sr,Nd)-O2	0,237(2)	(Sr,Nd)-O1	0,232(2)
-O2	0,242(2)	-O2	0,239(2)*	-O2	0,238(1)*	-O2	0,237(1)*
-O1	0,260(1)	-O1	0,258(1)	-O1	0,247(1)	-O2	0,245(1)
-O1	0,260(1)	-O1	0,258(1)	-O2	0,253(1)	-O2	0,250(2)
-O1	0,278(1)	-O2	0,260(2)	-O1	0,265(2)	-O1	0,269(2)
-O1	0,278(1)	-O1	0,282(2)	-O1	0,273(2)	-O1	0,275(2)
-O2	0,2890(2)	-O1	0,293(2)	-O1	0,319(2)	-O1	0,343(3)
-O2	0,2890(2)	-O2	0,330(2)	-O2	0,340(3)	-O2	0,343(2)
-O2	0,338(2)	-O2	0,341(3)	-O2	0,345(2)	-O2	0,343(3)
Середня відстань (Sr,Nd)-O	0,273	Середня відстань (Sr,Nd)-O	0,278	Середня відстань (Sr,Nd)-O	0,280	Середня відстань (Sr,Nd)-O	0,282
Δ (Sr,Nd)O ₆	123·10 ⁻⁴	Δ (Sr,Nd)O ₆	162·10 ⁻⁴	Δ (Sr,Nd)O ₆	214·10 ⁻⁴	Δ (Sr,Nd)O ₆	256·10 ⁻⁴
Атом-атом	d, нм	Атом-атом	d, нм	Атом-атом	d, нм	Атом-атом	d, нм
Sc-O1	0,2035(2)	In-O1	0,203(1)	In-O1	0,207(1)	In-O1	0,207(1)
-O1	0,2035(2)	-O1	0,203(1)	-O1	0,207(1)	-O1	0,207(1)
-O1	0,2035(2)	-O1	0,208(1)	-O1	0,210(2)	-O2	0,217(2)
-O1	0,2035(2)	-O1	0,208(1)	-O1	0,210(2)	-O2	0,217(2)
-O2	0,2186(1)	-O2	0,214(2)	-O2	0,217(2)	-O1	0,222(2)
-O2	0,2186(1)	-O2	0,214(2)	-O2	0,217(2)	-O1	0,222(2)
Середня відстань Sc-O	0,208	Середня відстань (Sc,In)-O	0,208	Середня відстань (Sc,In)-O	0,211	Середня відстань (Sc,In)-O	0,215
Δ ScO ₆	12·10 ⁻⁴	Δ (Sc,In)O ₆	5·10 ⁻⁴	Δ (Sc,In)O ₆	4·10 ⁻⁴	Δ (Sc,In)O ₆	8·10 ⁻⁴
\angle Sc-O1-Sc	167(1) ⁰	\angle (Sc,In)-O1-(Sc,In)	163(1) ⁰	\angle (Sc,In)-O1-(Sc,In)	157(1) ⁰	\angle (Sc,In)-O1-(Sc,In)	147(1) ⁰

Примітки: розрахунок ступеня деформації октаедрів 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) [15]; * – міжблочна відстань.

(x=0) до 256·10⁻⁴ (x=0,7)) (рис. 1,б);

– збільшується довжина міжблочного зв'язку (Sr,Nd)-O2 (від 0,226(1) нм (x=0) до 0,238(1) нм (x=0,3-0,7)) (рис. 3,а);

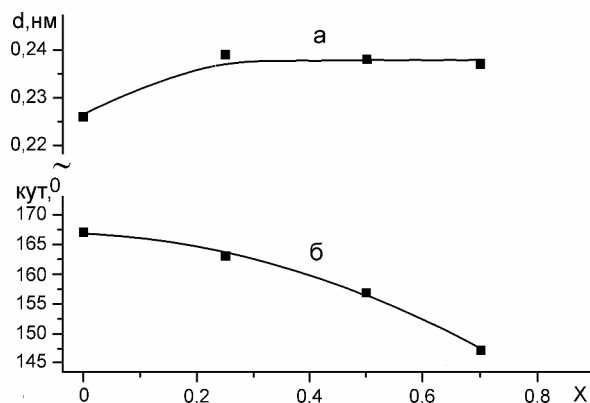


Рис. 3. Залежності довжини міжблочного зв'язку (Sr,Nd)-O2 (а) та величини кута зв'язків (Sc,In)-O1-(Sc,In) (б) в ШПС SrNdSc_{1-x}In_xO₄ від ступеня заміщення атомів Скандію (значення x)

– зменшується величина кута зв'язків (Sc,In)-O1-(Sc,In) (від 167(1)⁰ (x=0) до 147(1)⁰ (x=0,7)), що свідчить про збільшення нахилу сусідніх октаедрів (Sc,In)O₆ один до одного

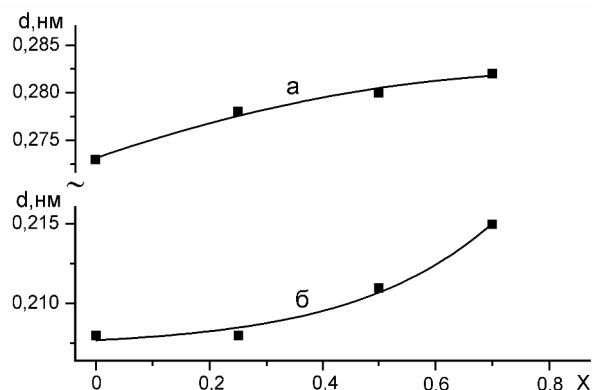


Рис. 4. Залежності середньої довжини зв'язку (Sr,Nd)-O в поліедрах (Sr,Nd)O₆ (а) та середньої довжини зв'язку (Sc,In)-O в октаедрах (Sc,In)O₆ (б) ШПС SrNdSc_{1-x}In_xO₄ від ступеня заміщення атомів Скандію (значення x)

(рис. 3,б);

– зростає середня відстань (Sr,Nd)–O в поліедрах (Sr,Nd)O₉ (від 0,273 нм (x=0) до 0,282 нм (x=0,7)) (рис. 4,а);

– збільшується середня довжина зв'язку (Sc,In)–O в октаедрах (Sc,In)O₆ (від 0,208 нм (x=0) до 0,215 нм (x=0,7)) (рис. 4,б).

Збільшення ступеня деформації міжблочних поліедрів (Sr,Nd)O₉ та нахилу сусідніх октаедрів (Sc,In)O₆ один до одного призводить до зростання напруженості в міжблочному просторі ШПС, а збільшення міжблочної відстані (Sr,Nd)–O₂ зменшує міцність зв'язування блоків між собою. Такі структурні змін в будові ШПС фаз SrNdSc_{1-x}In_xO₄ сприяють її дестабілізації і дають підстави для висновку, що саме ці фактори обумовлюють обмеженість діапазону твердих розчинів SrNdSc_{1-x}In_xO₄ (0≤x≤0,85) з ШПС та пояснюють відсутність SrNdInO₄ з ШПС.

Слід відзначити, що структурні зміни при заміщенні атомів у В-позиції одношарової ШПС фаз SrNdSc_{1-x}In_xO₄ значно суттєвіші, ніж при заміщенні атомів А-позиції у одношарових ШПС фаз складу SrLa_{1-x}Nd_xInO₄ [11] та Sr_{1-x}Ca_xLaInO₄ [10]. Зокрема, якщо для Sr_{1-x}Ca_xLaInO₄ та SrLa_{1-x}Nd_xInO₄ основними структурними чинниками, які сприяють дестабілізації ШПС є, відповідно, збільшення D (Sr,Ca,La)O₉ або міжблочної відстані –O–(Sr,La,Nd)–O–, то у випадку SrNdSc_{1-x}In_xO₄ одночасно діють обидва ці фактори, а також відбувається збільшення взаємного нахилу октаедрів (Sc,In)O₆ в перовськітоподібному блоці. Ймовірною причиною такої відмінності є, очевидно, як особливості хімічного зв'язку, обумовлені різнотипністю атомів Скандію (d-елемент) і Індію (p-елемент), так і розміри катіона In³⁺, які є найбільш можливими для відомих сполук A^{II}LnB^{III}O₄ з ШПС.

Висновки

Таким чином, в даній роботі встановлена область існування та природа фаз SrNdSc_{1-x}In_xO₄ з ШПС і визначена будова ШПС фаз SrNdSc_{1-x}In_xO₄ зі ступенями заміщення атомів Скандію (x) рівними 0,25, 0,5 та 0,7. Аналіз особливостей структури фаз SrNdSc_{1-x}In_xO₄ показав, що такий тип ізовалентного заміщення атомів Скандію в скандаті SrNdScO₄ призводить до збільшення деформованості ШПС фаз SrNdSc_{1-x}In_xO₄, що може бути використано для подальшого контрольованого регулювання їх функціональних (електрофізичних, оптичних та інших) структурно залежних властивостей шляхом ізовалентного заміщення атомів В-позиції ШПС.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 231 с.
2. *Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite La_{1-x}Sr_{1+x}InO_{4-d}* / S. Kato, M. Ogasawara, M. Sugai, S. Nakata // *Solid State Ionics*. – 2002. – Vol.149. – No. 1–2. – P.53-57.
3. *Crystal structure and luminescence of layered perovskites Sr₃LnInSnO₈* / Titov Yu., Nedilko S.G., Chornii V., Scherbatskii V., Belyavina N., Markiv V., Polubinskii V. // *Solid State Phenomena*. – 2015. – Vol.230. – P.67-72.
4. *Kim I.S., Nakamura T., Itoh M. Humidity sensing effects of the layered oxides SrO·(LaScO₃)_n (n=1,2,∞)* // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 1993. – Vol.101. – No. 7. – P.800-803.
5. *Yang H.M., Shi J.X., Gong M.L. A new luminescent material, Sr₂SnO₄:Eu³⁺* // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol.415. – No. 1–2. – P.213-215.
6. *A generic method of visible light sensitization for perovskite-related layered oxides: substitution effect of lead* / Kim H.G., Becker O.S., Jang J.S., Ji S.M., Borse P.H., Lee J.S. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. – Vol.179. – P.1214-1218.
7. *Prado F., Manthiram A. Synthesis, crystal chemistry, and electrical and magnetic properties of Sr₃Fe_{2-x}Co_xO_{7-δ} (0≤x≤0.8)* // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2001. – Vol.158. – No. 2. – P.307-314.
8. *Patel R., Simon C., Weller M.T. LnSrScO₄ (Ln=La, Ce, Pr, Nd and Sm) systems and structure correlations for A₂BO₄ (K₂NiF₄) structure types* // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – Vol.180. – P.349-359.
9. *Crystal structure determination and ionic conductivity of layered perovskite compounds NaLnTiO₄ (Ln=rare earth)* / K. Toda, Y. Kameo, S. Kurita, M. Sato // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1996. – Vol.234. – P.19-25.
10. *Вплив складу на будову шаруватої перовськітоподібної структури індатів A^{II}LaInO₄* / Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Бабарик А.А., Тимошенко М.В. // *Доповіді Національної Академії Наук України*. – 2017. – № 4. – С.70-75.
11. *Вплив заміщення атомів лантану на будову шаруватої структури індатів SrLa_{1-x}Nd_xInO₄* / Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Чумак В.В., Наконечна О.І. // *Вопр. хімії и хим. технологии*. – 2019. – № 1. – С.67-72.
12. *Синтез і кристалічна структура BaLaInO₄ та SrLnInO₄ (Ln=La, Pr)* / Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Краєвська Я.А. // *Доповіді Національної Академії Наук України*. – 2009. – № 10. – С.160-166.
13. *Синтез та кристалічна структура SrEuScO₄* / Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Краєвська Я.А., Ящук В.П. // *Доповіді Національної Ака-*

демії Наук України. – 2009. – № 4. – С.158-163.

14. Phase transformations at mechanical milling of the equiatomic Y–Cu powder mixture / M. Dashevskiy, O. Boshko, O. Nakonechna, N. Belyavina // *Металлофізика и новейшие технологии*. – 2017. – Vol.39. – No. 4. – P.541-552.

15. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica*. – 1976. – Vol.A32. – P.751-767.

Надійшла до редакції 12.02.2019

EFFECT OF COMPOSITION ON THE $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ SLAB STRUCTURE

Y.A. Titov ^{a,*}, N.M. Belyavina ^a, M.S. Slobodyanik ^a, V.V. Chumak ^b, O.I. Nakonechna ^a

^a Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

^b Zhytomyr Ivan Franko State University, Zhytomyr, Ukraine

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

By using X-ray powder diffraction method, it was determined that scandium atoms in SrNdScO_4 slab perovskite-like structure are substituted according to $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ type if $0 \leq x \leq 0.85$. A further increase in a degree of substitution of scandium atoms for indium ones in the single-slab $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ scandatoindates ($x > 0.85$) results in destruction of a slab structure and formation of a second phase with CaFe_2O_4 structure type, which quantitative content increases up to ca. 100% at $x=1$. Orthorhombic crystal structure (Pbca space group) of $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ phases with a substitution degree of scandium atoms equal to 0.25, 0.5 and 0.7 was determined by the Rietveld procedure. The base of $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ slab perovskite-like structure consists of two-dimensional perovskite-like blocks of one slab of distorted InO_6 octahedra joined by vertices. There are no direct (Sc, In)–O–(Sc, In) bonds between the octahedra of adjacent blocks. There is a layer of (Sr, Nd)O₉ polyhedra between adjacent blocks, while the –O₂–(Sr, Nd)–O₂ interblock bonds provide a junction of the perovskite-like blocks. Comparison of structure features of SrNdScO_4 scandate and $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ phases showed that the isovalent substitution of the scandium atoms for bigger indium atoms in the single-slab $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ structure leads to a consistent increase in the deformation degree of (Sr, Nd)O₉ interblock polyhedra, the average (Sc, In)–O distance in (Sc, In)O₆ octahedra and their inclination to each other, as well as to a significant increase in the length of the (Sr, Nd)–O₂ interlock bond (from 0.226(1) nm at $x=0$ to 0.238(1) nm at $x=0.3-0.7$). An increase in the distance between the perovskite-like blocks weakens their bonding strength, while an increase in the deformation degree of (Sr, Nd)O₉ interblock polyhedra and the inclination of (Sc, In)O₆ adjacent octahedra increases the structure tension. The total effect of these factors leads to the destabilization and destruction of the slab perovskite-like structure and causes both the limited range of $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ solid solutions with a slab perovskite-like structure ($0 \leq x \leq 0.85$) and makes impossible the formation and existence of SrNdInO_4 indate with this structure type.

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

REFERENCES

- Alexandrov K.C., Beznosikov B.V., *Perovskity. Nastoyashcheye i budushcheye* [Perovskites: present and future]. SO RAN Publishers, Novosibirsk, 2004. 231 p. (in Russian).
- Kato S., Ogasawara M., Sugai M., Nakata S. Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{InO}_{4-d}$. *Solid State Ionics*, 2002, vol. 149, pp. 53-57.
- Titov Yu., Nedilko S.G., Chornii V., Scherbatskii V., Belyavina N., Markiv V., Polubinskii V. Crystal structure and luminescence of layered perovskites $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$. *Solid State Phenomena*, 2015, vol. 230, pp. 67-72.
- Kim I.-S., Nakamura T., Itoh M. Humidity sensing effects of the layered oxides $\text{SrO}(\text{LaScO}_3)_n$ ($n=1,2,\infty$). *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1993, vol. 101, pp. 800-803.
- Yang H.M., Shi J.X., Gong M.L. A new luminescent material, $\text{Sr}_2\text{SnO}_4\text{:Eu}^{3+}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, vol. 415, pp. 213-215.
- Kim H.G., Becker O.S., Jang J.S., Ji S.M., Borse P.H., Lee J.S. A generic method of visible light sensitization for perovskite-related layered oxides: substitution effect of lead. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, vol. 179, pp. 1214-1218.
- Prado F., Manthiram A. Synthesis, crystal chemistry, and electrical and magnetic properties of $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-8}$ ($0 \leq x \leq 0.8$). *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, vol. 158, pp. 307-314.
- Patel R., Simon C., Weller M.T. LnSrScO_4 (Ln=La, Ce, Pr, Nd and Sm) systems and structure correlations for A_2BO_4 (K_2NiF_4) structure types. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, vol. 180, pp. 349-359.
- Toda K., Kameo Y., Kurita S., Sato M. Crystal structure determination and ionic conductivity of layered perovskite compounds NaLnTiO_4 (Ln=rare earth). *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, vol. 234, pp. 19-25.
- Titov Y.O., Belyavina N.M., Slobodyanik M.S., Babaryk A.A., Timoschenko M.V. Vplyv skladu na budovu sharuvatoi perovskitopodobnoi struktury indativ $\text{A}^{\text{II}}\text{LaInO}_4$ [Influence of composition on organization of layered perovskite-like structure of indates $\text{A}^{\text{II}}\text{LaInO}_4$]. *Dopovidi Natsionalnoi Akademii Nauk Ukrainy*, 2017, no. 4, pp. 70-75. (in Ukrainian).
- Titov Y.A., Belyavina N.M., Slobodyanik M.S., Chumak V.V., Nakonechna O.I. Vplyv zamishchenn'ya atomiv lantanu na budovu sharuvatoi struktury indativ $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$ [Effect of isovalent substitution of lanthanum atoms on the slab structure of indates $\text{SrLa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_4$]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2019, no. 1, pp. 67-72. (in Ukrainian).
- Titov Y.O., Belyavina N.M., Markiv V.Ya., Slobodyanik M.S., Kravetska Ya.A. Syntez i krystalichna struktura BaLaInO_4 i SrLnInO_4 (Ln=La, Pr) [Synthesis and crystal structure of BaLaInO_4 and SrLnInO_4 (Ln=La, Pr)]. *Dopovidi Natsionalnoi Akademii Nauk Ukrainy*, 2009, no. 10, pp. 160-166. (in Ukrainian).
- Titov Y.O., Belyavina N.M., Markiv V.Ya., Slobodyanik M.S., Kravetska Ya.A., Yaschuk V.P. Syntez i krystalichna struktura SrEuScO_4 [Synthesis and crystal structure of SrEuScO_4]. *Dopovidi Natsionalnoi Akademii Nauk Ukrainy*, 2009, no. 4, pp. 158-163. (in Ukrainian).
- Dashevskiy M., Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N. Phase transformations in equiatomic Y–Cu powder mixture at mechanical milling. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, 2017, vol. 39, no. 4, pp. 541-552.
- Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, vol. 32, pp. 751-767.