

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2023.02.076>

УДК 546.43'42'651'682

**Ю.О. Тітов**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-9900-3751>

**М.С. Слободяник**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-2684-9806>

**В.В. Чумак**<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-5892-3703>

**Н.Ю. Струтинська**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-9738-9689>

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

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

E-mail: [titov1952@ukr.net](mailto:titov1952@ukr.net)

## Формування двошарових індатів $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ термообробкою спільно закристалізованих нітратів

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником

Методами рентгенівської порошкової дифракції досліджено послідовність фазових перетворень під час синтезу індатів  $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$  ( $x = 0$  та  $0,2$ ) із двовимірною двошаровою перовськітоподібною структурою із шихти спільно закристалізованих нітратів. Встановлено, що формування шаруватої структури  $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$  включає стадію утворення проміжного тривимірного дефектного перовськіту загально-го складу  $(Nd_kBa_pSr_m)InO_{3-\delta}$  із статистичним розподілом атомів Ba, Sr, Nd та оксигенових вакансій. Термообробка термічно нестабільного дефектного перовськіту  $(Nd_kBa_pSr_m)InO_{3-\delta}$  призводить до утворення за температури понад 1570 K двошарових  $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$  шляхом впорядкування положень атомів Ba, Sr, Nd і O з роз'єднанням структури дефектного перовськіту на розділені шарами  $NdO_9$  двовимірні двошарові перовськітоподібні блоки. Визначено умови одержання однофазних  $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$  з ШПС. Встановлені структурно хімічні відмінності механізму формування шаруватої перовськітоподібної структури  $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$  від механізмів більшості решти двошарових сполук типу  $A^{II}Ln_2B_2O_{3n+1}$ , які зумовлені граничним положенням  $BaNd_2In_2O_7$  у ряду двошарових індатів  $BaLn_2In_2O_7$ .

**Ключові слова:** сполуки типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ , механізми синтезу, шарувата перовськітоподібна структура.

Сполуки і фази типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) мають комплекс практично важливих електрофізичних, каталітичних та оптичних властивостей [1–5]. Їх наявність значною мірою обумовлена особливостями будови їх ШПС, яка складається з двовимірних перовськітоподібних блоків завтовшки в  $n$  шарів сполучених вершинами октаєдрів  $BO_6$ , між якими розташований шар полієдрів  $AO_9$  [3]. Підвищений

Цитування: Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Чумак В.В., Струтинська Н.Ю. Формування двошарових індатів  $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$  термообробкою спільно закристалізованих нітратів. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2023. № 2. С. 76–82. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2023.02.076>

© Видавець ВД «Академперіодика» НАН України, 2023. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

інтерес до шаруватих індатів  $A^{II}La_nIn_nO_{3n+1}$  пов'язаний з наявністю в них провідних властивостей та перспективою їх застосування як твердих електролітів [4–6].

Індат  $BaNd_2In_2O_7$  та тверді розчини  $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$  ( $0 < x \leq 0,2$ ) на його основі належать до числа одних із найперспективніших об'єктів у сімействі сполук типу  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ , оскільки характеризуються значною деформованістю двошарової ШПС [6, 7], яка значною мірою обумовлює властивості оксидних функціональних матеріалів. Однак механізми утворення як  $BaNd_2In_2O_7$ , так і ізоморфно заміщених твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$  досі не досліджені, що істотно ускладнює розробку технологій одержання нових оксидних матеріалів на їх основі.

Мета даної роботи — дослідження послідовності фазових перетворень під час синтезу двошарових індатів  $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$  із систем спільно закристалізованих нітратів (СЗН) та зіставлення особливостей механізмів їх утворення з такими для інших сполук типу  $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$  з ШПС.

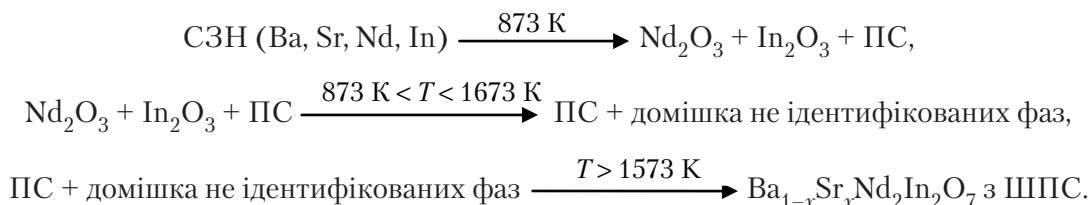
Послідовність фазових перетворень під час синтезу індатів  $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$  визначали шляхом спільної кристалізації (упарювання за інтенсивного перемішування) суміші водних розчинів нітратів Ba, Sr, Nd та In ( $Ba : Sr : Nd : In = 1 - x : x : 2 : 2$ ) з подальшою термообробкою одержаної шихти СЗН на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів нітрогену. Отримані таким чином продукти запресовували в диски і піддавали послідовному ізотермічному (крок 100 К,  $\tau = 2$  год) прожарюванню з перетиранням та перепресуванням зразків після кожної стадії термообробки. За вихідні у роботі використані нітрати Ba, Sr, Nd та In марок “хч”. Дифрактограми полікристалічних зразків записано на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 у дискретному режимі (крок сканування  $0,03^\circ$ , експозиція в точці 4 с, інтервал кутів  $2\theta = 18-82^\circ$ ) на мідному фільтрованому (дуговий графітовий монохроматор перед лічильником)  $CuK_\alpha$ -випромінюванні. Первинне оброблення дифракційних спектрів і розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу як описано в [8].

Результати рентгенографічного дослідження зразків шихти СЗН, які пройшли послідовну ізотермічну термообробку в інтервалі температур 870–1670 К, наведені в табл. 1, 2. Аналіз одержаних даних показав, що первинними (873 К) оксидними продуктами її прожарювання є фази зі структурою кубічних модифікацій  $Nd_2O_3$ ,  $In_2O_3$ , а також незначна кількість фази зі структурою ромбічного перовськіту  $NdInO_3$  (див. табл. 1). Подальше підвищення температури термообробки до 1173 К спричиняє поступове збільшення вмісту проміжної фази на основі  $NdInO_3$  зі структурою ромбічного перовськіту (ПС), кількісний вміст якої в зразках, прожарених за температури 1173–1573 К, становить понад 95 мас. %.

Виходячи із співвідношення металів у вихідній шихті СЗН, якісного і кількісного складу одержуваних за температур 1173–1573 К зразків та особливостей заповнення кристалографічних позицій атомів у структурі перовськіту, загальний склад цієї проміжної фази можна виразити як  $(Nd_kBa_pSr_m)InO_{3-\delta}$ . Відсутність на її дифрактограмах надструктурних відбиттів свідчить про статистичний розподіл атомів Nd, Sr, Ba і оксигенових вакансій у дефектній перовськітній структурі  $(Nd_kBa_pSr_m)InO_{3-\delta}$ . Наявність досить значної кількості дефектів призводить до напруженості і термічної нестабільності дефектної перовськітної структури фази  $(Nd_kBa_pSr_m)InO_{3-\delta}$ . Внаслідок цього за температури вище 1573 К розпочинається впорядкування положень атомів Ba, Sr, Nd і оксигенових дефектів з роз'єднанням структури ПС на розділені шарами  $NdO_9$  двовимірні двошарові перовськітоподібні блоки і утворенням  $BaNd_2In_2O_7$  та  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}Nd_2In_2O_7$  з ШПС (див. табл. 1).

На підставі результатів якісного і кількісного рентгенофазового аналізу та зіставлення величин параметрів елементарних комірок синтезованих фаз і сполук (див. табл. 1, 2) процес утворення  $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$  з ШПС із шихти СЗН можна зобразити нижченаведеною схемою.

*Схема.* Послідовність утворення  $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$  із СЗН зі співвідношенням  $Ba : Sr : Nd : In = 1 - x : x : 2 : 2$ :



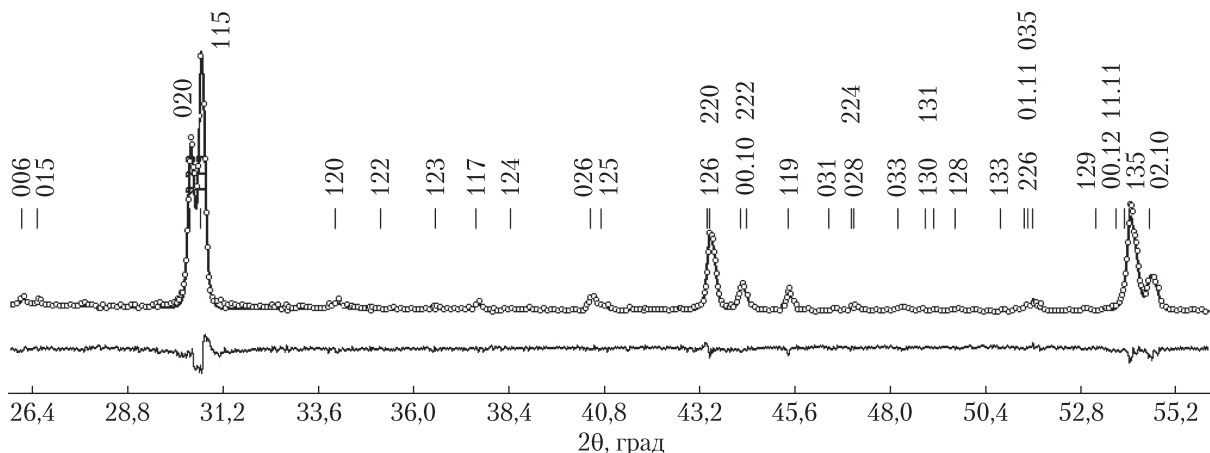
**Таблиця 1. Фазовий склад продуктів послідовної (крок 100 К,  $\tau = 2$  год) термообробки шихти СЗН зі співвідношеннями  $Ba : Sr : Nd : In = 1 - x : x : 2 : 2$**

T, К	$x = 0$	$x = 0,2$
873	C-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + C-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + домішка ПС	C-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + C-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ПС
973	ПС + C-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + C-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + домішка X фаз	ПС + C-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + C-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + домішка X фаз
1073	ПС + домішки C-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> та C-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + домішка X фаз	ПС + домішки C-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> та C-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + домішка X фаз
1173	ПС + домішка X фаз	ПС + домішка X фаз
1273	ПС + домішки X фаз	ПС + домішки X фаз
1373	ПС + домішка X фаз	ПС + домішка X фаз
1473	ПС + домішка X фаз	ПС + домішка X фаз
1573	ПС + сліди X фази	ПС + сліди X фази
1673	ПС + BaNd <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub> з ШПС	ПС + Ba <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Nd <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub> з ШПС

Примітка. Фази наведені в порядку зменшення їх кількісного вмісту; X фаза – не ідентифікована(і) фаза(и); домішка – фаза з вмістом < 5 мас. %; C-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – кубічні модифікації оксидів.

**Таблиця 2. Параметри (нм) елементарних комірок продуктів послідовної термообробки шихти СЗН зі співвідношеннями  $Ba : Sr : Nd : In = 1 - x : x : 2 : 2$**

T, К	$x = 0$	$x = 0,2$
1473	ПС ( $a = 0,5631(4)$ , $b = 0,5888(2)$ , $c = 0,8127(6)$ ) + домішка X фаз	ПС ( $a = 0,56360(9)$ , $b = 0,59075(9)$ , $c = 0,8144(2)$ ) + домішка X фаз
1573	ПС ( $a = 0,5631(2)$ , $b = 0,5904(1)$ , $c = 0,8135(4)$ ) + сліди X фаз	ПС ( $a = 0,56354(7)$ , $b = 0,59064(7)$ , $c = 0,8137(2)$ ) + сліди X фази
1673	ПС ( $a = 0,5631(2)$ , $b = 0,5901(2)$ , $c = 0,8137(3)$ ) + BaNd <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub> з ШПС ( $a = 0,5886(2)$ , $c = 2,048(1)$ ) $I_{100}$ ШПС/ $I_{100}$ ПС = 0,22	ПС ( $a = 0,5629(1)$ , $b = 0,5900(1)$ , $c = 0,8135(2)$ ) + Ba <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Nd <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub> з ШПС ( $a = 0,5873(9)$ , $c = 2,046(4)$ ) $I_{100}$ ШПС/ $I_{100}$ ПС = 0,14



Фрагмент експериментальної (кружечки), розрахованої (суцільна лінія) та різницевої (нижня лінія) дифрактограми одержаного “ударною” термообробкою шихти СЗН за температури 1570 К  $BaNd_2In_2O_7$  ( $SrK_{\alpha}$ -випромінювання)

Утворення проміжної фази не із ШПС, а з простішою структурою перовськіту під час синтезу двошарових  $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$  зумовлено, вочевидь, труднощами прямого формування при  $T \leq 1570$  К складної високоупорядкованої двошарової ШПС із вихідної шихти СЗН зі статистичним розподілом атомів Ba, Sr, Nd.

Повне завершення такої перебудови тривимірної структури дефектного ПС  $(Nd_kBa_pSr_m)InO_{3-\delta}$  у двошарову ШПС  $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$  вимагає значної рухливості елементів кристалічної ґратки перовськіту, яка може бути досягнута за температур понад 1670 К (див. табл. 1, 2).

Для прискорення структурної перебудови ПС  $\rightarrow$  ШПС та одержання однофазних двошарових  $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$  був запропонований метод “ударного” нагріву шихти СЗН, коли з неї спочатку видаляють зв’язаний нітроген тривалою (5 год) термообробкою за температури 870 К, а потім вносять запресовані диски шихти безпосередньо в піч, нагріту до 1573 К. За такого режиму термообробки відбувається одночасний перебіг процесів як утворення, так і трансформації дефектної перовськітної фази  $(Nd_kBa_pSr_m)InO_{3-\delta}$ , що дає змогу синтезувати однофазні  $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$  ( $x = 0$  та 0,2) з ШПС двоступінчатою (2 год + 2 год) термообробкою з одним проміжним перешихтуванням вже за температури 1573 К (табл. 3, рисунок).

Спільною рисою механізму утворення двошарових  $BaNd_2In_2O_7$  і  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}Nd_2In_2O_7$  та ряду інших сполук з двошаровою ШПС  $BaLa_2In_2O_7$  [9],  $SrLa_2Sc_2O_7$  [10],  $SrEu_2Sc_2O_7$

Таблиця 3. Склад і кристалографічні параметри продуктів “ударної” термообробки шихти СЗН зі співвідношеннями Ba : Sr : Nd : In = 1 – x : x : 2 : 2

Склад	Просторова група	a, нм	c, нм	V, нм <sup>3</sup>
$BaNd_2In_2O_7$ з ШПС	$P4_2/mmm$	0,58969(8)	2,0491(3)	0,7125(3)
$Ba_{0,8}Sr_{0,2}Nd_2In_2O_7$ з ШПС	$P4_2/mmm$	0,58864(4)	2,0434(2)	0,7080(3)

і  $\text{SrNd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  [10] є утворення проміжного дефектного перовськіту загального складу  $(\text{Ln}_x\text{A}_y^{\text{II}})\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3-\delta}$ . Проте зіставлення встановлених послідовностей утворення із шихти СЗН двошарових індату  $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$  (який є кінцевим членом ряду індатів  $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ ) з ШПС) та  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$  з такою послідовністю для двошарового  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  [9] показало, що температури початку утворення двошарової ШПС для  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$  істотно (на  $\sim 400$  К) вищі, ніж для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ .

Враховуючи граничне положення  $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$  в ряду індатів  $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$  можна припустити, що значне підвищення температури початку утворення ШПС  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$  зумовлене, вочевидь, зростаючими труднощами формування двошарової ШПС з наближенням до межі морфотропного переходу.

Крім того, аналіз механізмів утворення ШПС  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$  та  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  [9],  $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  [10],  $\text{SrEu}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  і  $\text{SrNd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$  [11] показав деяку відмінність структурно-хімічних особливостей їх формування. Зокрема, якщо утворення ШПС  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$  відбувається шляхом структурної трансформації дефектного перовськіту  $(\text{Nd}_k\text{Ba}_p\text{Sr}_m)\text{InO}_{3-\delta}$ , то у випадку решти вищезазначених двошарових сполук  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$  безпосереднє утворення їх ШПС здійснюється в результаті твердофазної взаємодії  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  з аніондефіцитним перовськітом  $(\text{Ln}_x\text{A}_y^{\text{II}})\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3-\delta}$  шляхом входження  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  між кожними двома шарами октаєдрів  $\text{BO}_6$  у структурі перовськіту та його подальшої локалізації між новоутвореними перовськітоподібними блоками у вигляді полієдрів  $\text{LnO}_9$  [9–11].

Таким чином, на підставі аналізу одержаних даних встановлено послідовність фазових перетворень під час синтезу двошарових індатів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$  ( $x = 0$  та  $0,2$ ) із систем СЗН, які включають стадію утворення та структурної трансформації проміжного кристалічного продукту зі структурою дефектного перовськіту, і визначено оптимальні умови їх синтезу. Виявлено, що умови та характер фазових перетворень вихідної шихти СЗН під час синтезу індатів  $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$  не є однотипними і залежать від близькості індату  $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$  до межі морфотропного переходу ШПС.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ding P., Li W., Zhao H., Wu C., Zhao L., Dong B., Wang S. Review on Ruddlesden–Popper perovskites as cathode for solid oxide fuel cells. *J. Phys. Mater.* 2021. **4**, № 2. 022002.
2. Xiao H., Liu P., Wang W., Ran R., Zhou W., Shao Z. Ruddlesden–Popper perovskite oxides for photocatalysis-based water splitting and wastewater treatment. *Energy Fuels.* 2020. **34**, № 8. P. 9208–9221. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02301>
3. Schaak R.E., Mallouk T.E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions. *Chem. Mater.* 2002. **14**, № 4. P. 1455–1471. <https://doi.org/10.1021/cm010689m>
4. 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**, № 1–2. P. 53–57. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00138-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00138-8)
5. Zhen Y.S., Goodenough J.B. Oxygen-ion conductivity in  $\text{Ba}_8\text{In}_6\text{O}_{17}$ . *Mat. Res. Bull.* 1990. **25**, № 6. P. 785–790. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(90\)90207-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(90)90207-1)
6. Titov Y.A., Belyavina N.N., Slobodyanik M.S., Nakonechna O.I., Strutynska N.Yu., Kuzmin R.N. Sr substitution impact on the crystal structure and electrophysical properties of the phases on the base of  $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ . *Chem. Pap.* 2022. **76**, № 11. P. 6931–6939. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02380-0>
7. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Краєвська Я.А., Ящук В.П. Синтез і кристалічна структура  $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ . *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2010. № 1. С. 148–154.

8. Dashevskiy M., Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N. Phase transformations in equiatomic Y–Cu powder mixture at mechanical milling. *Металлофиз. новейшие технol.* 2017. **39**, № 4. P. 541–552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>
9. Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Краєвська Я.А. Особливості механізмів утворення шаруватих індатів  $A^{II}La_nIn_nO_{3n+1}$  ( $A^{II} = Sr, Ba$ ) із систем спільнозакристалізованих нітратів. *Укр. хим. журн.* 2011. **77**, № 6. С. 73–76.
10. Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Краєвська Я.А., Чумак В.В. Особливості утворення шаруватих скандатів  $(SrO)(LaScO_3)_n$  із систем сумісноосаджених гідроксиоксалатів та закристалізованих нітратів. *Укр. хим. журн.* 2008. **74**, № 9. С. 34–39.
11. Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Краєвська Я.А., Чумак В.В. Особливості механізмів утворення шаруватих скандатів  $SrLn_nSc_nO_{3n+1}$  із систем суміснозакристалізованих нітратів. *Укр. хим. журн.* 2010. **76**, № 5. С. 1–16.

Надійшло до редакції 11.11.2022

## REFERENCES

1. Ding, P., Li, W., Zhao, H., Wu, C., Zhao, L., Dong, B. & Wang, S. (2021). Review on Ruddlesden–Popper perovskites as cathode for solid oxide fuel cells. *J. Phys. Mater.*, 4, No. 2, 022002.
2. Xiao, H., Liu, P., Wang, W., Ran, R., Zhou, W. & Shao, Z. (2020). Ruddlesden–Popper perovskite oxides for photocatalysis-based water splitting and wastewater treatment. *Energy Fuels*, 34, No. 8, pp. 9208-9221. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02301>
3. Schaak, R. E. & Mallouk, T. E. (2002). Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions. *Chem. Mater.*, 14, No. 4, pp. 1455-1471. <https://doi.org/10.1021/cm010689m>
4. Kato, S., Ogasawara, M., Sugai, M. & Nakata, S. (2002). Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite  $La_{1-x}Sr_{1+x}InO_{4-d}$ . *Solid State Ionics*, 149, No. 1-2, pp. 53-57. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00138-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00138-8)
5. Zhen, Y. S. & Goodenough, J. B. (1990). Oxygen-ion conductivity in  $Ba_8In_6O_{17}$ . *Mat. Res. Bull.*, 25, No. 6, pp. 785-790. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(90\)90207-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(90)90207-1)
6. Titov, Y. A., Belyavina, N. N., Slobodyanik, M. S., Nakonechna, O. I., Strutynska, N. Yu. & Kuzmin, R. N. (2022). Sr substitution impact on the crystal structure and electrophysical properties of the phases on the base of  $BaNd_2In_2O_7$ . *Chem. Pap.*, 76, No. 11, pp. 6931-6939. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02380-0>
7. Titov, Y. O., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S., Krayevska, Ya. A. & Yaschuk, V. P. (2010). Synthesis and crystal structure of  $BaLn_2In_2O_7$ . *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 1, pp. 148-154 (in Ukrainian).
8. Dashevskiy M., Boshko O., Nakonechna O. & Belyavina, N. (2017). Phase transformations in equiatomic Y–Cu powder mixture at mechanical milling. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 39, No. 4, pp. 541-552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>
9. Titov, Y. O., Slobodyanik, M. S. & Krayevska, Ya. A. (2011). Peculiarities of mechanisms formation of slab indates  $A^{II}La_nIn_nO_{3n+1}$  ( $A^{II} = Sr, Ba$ ) from the systems of co-crystallized nitrates. *Ukr. Khim. Zhurn.*, 77, No. 6, pp. 73-76 (in Ukrainian).
10. Titov, Y. O., Slobodyanik, M. S., Krayevska, Ya. A. & Chumak, V. V. (2008). Peculiarities of formation of slab scandates  $(SrO)(LaScO_3)_n$  from the systems of co-precipitated hydroxy-oxalates and crystallized nitrates. *Ukr. Khim. Zhurn.*, 74, No. 9, pp. 34-39 (in Ukrainian).
11. Titov, Y. O., Slobodyanik, M. S., Krayevska, Ya. A. & Chumak, V. V. (2010). Peculiarities of mechanisms formation of slab scandates  $SrLn_nSc_nO_{3n+1}$  from the systems of co-crystallized nitrates. *Ukr. Khim. Zhurn.*, 76, No. 5, pp. 11-16 (in Ukrainian).

Received 11.11.2022

Y.A. Titov<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-9900-3751>

M.S. Slobodyanik<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-2684-9806>

V.V. Chumak<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-5892-3703>

N.Yu. Strutyńska<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-9738-9689>

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

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

E-mail: titov1952@ukr.net

## FORMATION OF TWO-SLAB $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$ INDATES BY THERMAL TREATMENT OF CO-CRYSTALLIZED NITRATES

The sequence of phase transformations in the synthesis of  $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$  ( $x = 0, 0.2$ ) indates with a two-dimensional two-slab perovskite-like structure from a charge of co-crystallized nitrates was studied by X-ray powder diffraction methods. It was found that the formation of the slab structure of  $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$  includes the stage of formation intermediate three-dimensional defective perovskite of general composition  $(Nd_kBa_pSr_m)InO_{3-\delta}$  with the statistical distribution of Ba, Sr, Nd atoms and oxygen vacancies. Heat treatment of thermally unstable defective perovskite  $(Nd_kBa_pSr_m)InO_{3-\delta}$  leads to the formation of a two-slab  $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$  at  $T > 1570$  K by ordering the positions of Ba, Sr, Nd and O atoms with segregation of defective perovskite structure into two-dimensional two-slab perovskite-like blocks, which separated by  $NdO_9$  slabs. The conditions for obtaining single-phases  $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$  with a two-slab perovskite-like structure are established. Structural chemical differences between the mechanism of formation of the slab perovskite-like structure of  $Ba_{1-x}Sr_xNd_2In_2O_7$  from mechanisms of most other two-slab compounds of the  $A^{II}Ln_2B_2^{III}O_{3n+1}$  type are due to the boundary position of  $BaNd_2In_2O_7$  in the row of two-slab indates  $BaLn_2In_2O_7$ .

**Keywords:** compounds of  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  type, mechanism of formation, slab perovskite-like structure.