

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2023.03.082>

УДК 546.43'65'682

Ю.О.Тітов¹, <https://orcid.org/0000-0001-9900-3751>

Н.Ю.Струтинська¹, <https://orcid.org/0000-0001-9738-9689>

В.В.Чумак², <https://orcid.org/0000-0001-5892-3703>

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ

²Житомирський державний університет ім. Івана Франка, Житомир

E-mail: titov1952@ukr.net

Одержання та особливості утворення двошарових індатів $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С.Слободяником

Методами рентгенівської порошкової дифракції встановлено основні закономірності впливу ізовалентного заміщення атомів А-позиції в шаруватій перовськітоподібній структурі індату $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ на механізми утворення двошарових фаз типу $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 1, 1,6$ та $1,8$) послідовною термообробкою шихти спільно закристилізованих солей. Показано, що стадійність механізмів утворення і характер послідовності фазових перетворень визначається як складом, так і ступенем заміщення атомів неодиму. Встановлено, що формування високвопорядкованої шаруватої структури $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 0$ та 1) відбувається за температури $T > 1570$ К шляхом структурної трансформації проміжного тривимірного дефектного перовськіту загального складу $(\text{Ba}_y\text{Ln}_z)\text{InO}_{3-\delta}$ із статистичним розподілом атомів Ва, Ln та оксигенових вакансій. Формування двошарових $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 1,6$ та $1,8$) відбувається двома шляхами: як взаємодією дефектного ромбічного перовськіту $(\text{Ba}_y\text{Ln}_z)\text{InO}_{3-\delta}$ з проміжною фазою $\text{Ba}(\text{In},\text{Sm},\text{Nd})\text{O}_4$, так і шляхом структурної трансформації дефектного перовськіту $(\text{Ba}_y\text{Ln}_z)\text{InO}_{3-\delta}$. Визначено оптимальні умови синтезу однофазних $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ з двошаровою перовськітоподібною структурою.

Ключові слова: сполуки типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, механізми синтезу, шарувата перовськітоподібна структура.

Інтерес до сімейства сполук типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ з шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) обумовлений тим, що більшість представників цього класу оксидних сполук мають цінний комплекс електрофізичних, каталітичних, іонообмінних та оптичних властивостей, що дає підставу вважати їх та ізоморфно заміщені фази на їх основі одними з найперспективніших поліфункціональних матеріалів сучасної техніки [1–7].

Розроблення технологій одержання нових оксидних матеріалів розпочинається з дослідження умов їх синтезу, зокрема встановлення стадійності та послідовності фазових

Ц и т у в а н н я: Тітов Ю.О., Струтинська Н.Ю., Чумак В.В. Одержання та особливості утворення двошарових індатів $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2023. № 3. С. 82–88. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2023.03.082>

© 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/>)

перетворень під час термообробки шихти вихідних компонентів. Саме тому дослідження механізмів їх формування мають не тільки наукове, а й практичне значення.

На відміну від відносно детально вивчених процесів синтезу деяких індивідуальних сполук сімейства $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ із ШПС [8—10] основні закономірності формування ШПС ізоморфно заміщених фаз типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ досі не встановлені. Із можливих типів ізоморфного заміщення найбільший інтерес становить визначення впливу заміщення атомів А-позиції ШПС, які визначають можливість утворення та існування ШПС сполук типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$.

Значна частина функціональних властивостей (таких як оптичні, електрофізичні та інші) оксидних сполук (зокрема і сполук типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$) є структурно залежною, обумовлена особливостями їх будови та пропорційна деформованості їх структури. Серед представників сімейства $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ з ШПС індати $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$) характеризуються одними із найбільших відомих серед сполук цього типу значеннями ступеня деформації міжблокових поліедрів LnO_6 , які зростають зі зменшенням розміру атомів РЗЕ в А-позиції ШПС [7]. Проте на сьогодні будь-яких даних щодо механізму утворення $\text{BaLn}_{2-x}\text{Ln}^I_x\text{In}_2\text{O}_7$ немає.

Мета даної роботи — дослідження закономірностей і умов утворення двошарового індату $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ та ізовалентно заміщених фаз із ШПС складу $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 1, 1,6$ та $1,8$) на його основі із систем спільно закристалізованих солей (СЗС).

Як вихідні у дослідженні використані водні розчини ацетату Ва, нітратів Nd, Sm та In марок “хч”. Для одержання вихідної шихти СЗС упарювали (за інтенсивного перемішування) суміш водних розчинів ацетату Ва, нітратів Nd, Sm та In ($\text{Ba} : \text{Nd} : \text{Sm} : \text{In} = 1 : 2 - x : x : 2$) і утворений продукт піддавали термообробці на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів нітрогену.

Послідовність фазових перетворень під час синтезу індатів $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ визначали шляхом поступової (крок 100 К, $\tau = 2$ год) термообробки запресованого порошку шихти СЗС, який після кожної стадії прожарювання піддавали перешихтуванню. Рентгенографічне дослідження одержаних таким чином зразків проводили на дифрактометрі “Shimadzu XRD-6000” у дискретному режимі (крок сканування $0,03^\circ$, експозиція в точці 4 с, інтервал кутів $2\theta = 20 - 70^\circ$) на мідному фільтрованому (дуговий графітовий монохроматор перед лічильником) CuK_α випромінюванні. Первинне оброблення дифракційних спектрів і розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу як описано в [11].

Рентгенографічне дослідження продуктів послідовної термообробки (873—1673 К) зразків шихти СЗС із співвідношенням $\text{Ba} : \text{Nd} : \text{Sm} : \text{In} = 1 : 2 - x : x : 2$ показало, що механізми утворення двошарових $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ мають досить складний характер і залежать від ступеня ізовалентного заміщення атомів неодиму (табл. 1, 2)

Первинними (873 К) оксидними продуктами прокалювання шихти СЗС з $x = 0$ та 1 є фази зі структурою кубічних модифікацій Nd_2O_3 , In_2O_3 , а також незначна кількість фази зі структурою ромбічного перовськіту (ПС) NdInO_3 (див. табл. 1). Кількісний вміст фази зі структурою перовськіту поступово зростає з подальшим підвищенням температури послідовної термообробки шихти СЗС і за температури 1173—1473 К її вміст перевищує 95 мас. % (див. табл. 1), а загальний склад відповідає формулі $(\text{Ba}_y\text{Ln}_z)\text{InO}_{3-\delta}$. Відсутність надструктурних відбиттів свідчить про статистичний розподіл атомів Ln, Ва та оксигенових вакансій у дефектній перовськітній структурі $(\text{Ba}_y\text{Ln}_z)\text{InO}_{3-\delta}$. Причиною першочергового утворення за відносно низьких температур фази не із ШПС, а фази зі значно простішою структурою перовськіту є, очевидно, статистичний характер розподілу атомів Ln, Ва

у вихідній шихті СЗС, який унеможливорює пряме формування з неї складної високоупорядкованої ШПС в умовах низької рухливості цих атомів.

Наявність досить значної кількості дефектів обумовлює напруженість і термічну нестійкість дефектного перовськіту (Ba_yLn_z)InO_{3-δ}. Підвищення температури термообробки призводить до його структурної трансформації у ШПС BaNd₂In₂O₇ та BaNdSmIn₂O₇. Під час цієї трансформації відбувається розділення нескінченного тривимірного оксигенооктаедричного каркаса перовськіту на двовимірні двошарові блоки та упорядкування розташування атомів (Ln на межі блока в поліедрах LnO₉, а Ba в середині блока в кубооктаедричних пустотах BaO₁₂) і практично не змінюються параметри комірки вихідної фази зі структурою перовськіту (див. табл. 2). Кількісний вміст BaNd₂In₂O₇ та BaNdSmIn₂O₇ з ШПС з підвищенням температури збільшується, а фази зі структурою дефектного перовськіту — зменшується (див. табл. 1, 2). Однак, оскільки для такої трансформації необхідна досить висока рухливість складових ґратки перовськіту, для повного завершення синтезу BaNd₂In₂O₇ та BaNdSmIn₂O₇ з ШПС за послідовного режиму термообробки шихти СЗС необхідні температури понад 1673 К (див. табл. 2).

Механізм утворення двошарових фаз BaNd_{2-x}Sm_xIn₂O₇ з великим (x = 1,6 та 1,8) ступенем заміщення атомів неодиму додатково включає стадію утворення, крім дефектного

Таблиця 1. Фазовий склад продуктів послідовної термообробки шихти СЗС зі співвідношеннями Ba : Nd : Sm : In = 1 : 2 - x : x : 2

T, K	x = 0	x = 1,0	x = 1,6	x = 1,8
873	C-Nd ₂ O ₃ + C-In ₂ O ₃ + домішка ПС	C-(Nd,Sm) ₂ O ₃ + C-In ₂ O ₃ + ПС + домішка X фази	C-(Sm,Nd) ₂ O ₃ + C-In ₂ O ₃ + X фази	C-(Sm,Nd) ₂ O ₃ + R-In ₂ O ₃ + X фази
973	ПС + C-Nd ₂ O ₃ + C-In ₂ O ₃ + домішка X фази	ПС + C-(Nd,Sm) ₂ O ₃ + C-In ₂ O ₃ + домішка X фази	ПС + C-(Sm,Nd) ₂ O ₃ + C-In ₂ O ₃ + X фази	C-(Sm,Nd) ₂ O ₃ + R-In ₂ O ₃ + X фази
1073	ПС + домішки C-Nd ₂ O ₃ та C-In ₂ O ₃ + домішка X фази	ПС + домішки C-(Nd,Sm) ₂ O ₃ і C-In ₂ O ₃ + домішка X фази	ПС + домішки C-(Sm,Nd) ₂ O ₃ та C-In ₂ O ₃ + домішка X фази	C-(Sm,Nd) ₂ O ₃ + R-In ₂ O ₃ + X фази
1173	ПС + домішка X фази	ПС + домішка X фази	ПС + домішка X фази	C-(Sm,Nd) ₂ O ₃ + R-In ₂ O ₃ + X фази
1273	ПС + домішки X фази	ПС + домішки X фази	ПС + домішки X фази	C-(Sm,Nd) ₂ O ₃ + R-In ₂ O ₃ + ПС + X фази
1373	ПС + домішка X фази	ПС + домішка X фази	ПС + домішка X фази	ПС + Ba(In,Sm,Nd)O ₄ + домішка X фази
1473	ПС + домішка X фази	ПС + домішка X фази	ПС + Ba(In,Sm,Nd)O ₄ + домішка X фази	ПС + Ba(In,Sm,Nd)O ₄ + домішка X фази
1573	ПС + сліди X фази	ПС + BaNdSmIn ₂ O ₇ з ШПС + сліди X фази	BaNd _{0,4} Sm _{1,6} In ₂ O ₇ з ШПС + ПС + сліди X фази	ПС + Ba(In,Sm,Nd)O ₄ + домішка X фази
1673	ПС + BaNd ₂ In ₂ O ₇ з ШПС	BaNdSmIn ₂ O ₇ з ШПС + ПС	BaNd _{0,4} Sm _{1,6} In ₂ O ₇ з ШПС + ПС	BaNd _{0,2} Sm _{1,8} In ₂ O ₇ з ШПС + ПС

Примітка. Фази наведені в порядку зменшення їх кількісного вмісту; X фаза — неідентифікована(і) фаза(и); домішка — вміст фази < 5 мас. %; C-Ln₂O₃, C-In₂O₃ — кубічні модифікації, R-In₂O₃ — ромбоедрична модифікація.

ромбічного ПС $(\text{Ba}_y\text{Ln}_z)\text{InO}_{3-\delta}$, також фази $\text{Ba}(\text{In},\text{Sm},\text{Nd})\text{O}_4$ зі структурою типу CaFe_2O_4 (див. табл. 1, 2), у В-позиції якої одночасно знаходяться катіони In^{3+} , Sm^{3+} та Nd^{3+} . Її поява обумовлена збільшенням вмісту відносно невеликих (порівняно з катіонами Nd^{3+}) катіонів Sm^{3+} . Висока початкова температура утворення дефектного ПС у системі $\text{BaNd}_{0,2}\text{Sm}_{1,8}\text{In}_2\text{O}_7$ (> 1173 К) обумовлена (на відміну від решти систем) істотними відмінностями будови первинних оксидів Ln_2O_3 (пр. гр. *Ia-3*) та In_2O_3 (пр. гр. *R-3c*) (див. табл. 1), що підвищує температуру початку їх взаємодії. Формування ШПС $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 1,6$ та $1,8$) відбуваєть-

Таблиця 2. Параметри (нм) елементарних комірок продуктів послідовної термообробки шихти СЗС зі співвідношеннями $\text{Ba} : \text{Nd} : \text{Sm} : \text{In} = 1 : 2 - x : x : 2$

T, К	$x = 0$	$x = 1,0$	$x = 1,6$	$x = 1,8$
1473	ПС ($a = 0,5631(4)$, $b = 0,5888(2)$, $c = 0,8127(6)$) + домішка X фаз	ПС ($a = 0,5584(5)$, $b = 0,5875(2)$, $c = 0,8100(6)$) + домішка X фаз	ПС ($a = 0,56012(9)$, $b = 0,58891(6)$, $c = 0,8120(1)$) + $\text{Ba}(\text{In},\text{Sm},\text{Nd})\text{O}_4$ ($a = 1,023(2)$, $b = 1,2156(6)$, $c = 0,3580(4)$) + домішка X фаз	ПС ($a = 0,5589(4)$, $b = 0,5884(3)$, $c = 0,8133(5)$) + $\text{Ba}(\text{In},\text{Sm},\text{Nd})\text{O}_4$ ($a = 1,023(3)$, $b = 1,2144(9)$, $c = 0,3581(7)$) + домішка X фаз
1573	ПС ($a = 0,5631(2)$, $b = 0,5904(1)$, $c = 0,8135(4)$) + сліди X фаз	ПС ($a = 0,5613(2)$, $b = 0,5890(2)$, $c = 0,8125(4)$) + $\text{BaNdSmIn}_2\text{O}_7$ з ШПС ($a = 0,5886(1)$, $c = 2,0389(6)$) + сліди X фаз I_{100} ШПС/ I_{100} ПС = 0,47	$\text{BaNd}_{0,4}\text{Sm}_{1,6}\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС ($a = 0,5887(1)$, $c = 2,0384(5)$) + ПС ($a = 0,5611(3)$, $b = 0,5894(2)$, $c = 0,8125(3)$) + сліди X фаз I_{100} ШПС/ I_{100} ПС = 2,9	ПС ($a = 0,5588(3)$, $b = 0,5881(2)$, $c = 0,8112(4)$) + $\text{Ba}(\text{In},\text{Sm},\text{Nd})\text{O}_4$ ($a = 1,018(1)$, $b = 1,212(1)$, $c = 0,3585(4)$) + домішка X фаз
1673	ПС ($a = 0,5631(2)$, $b = 0,5901(2)$, $c = 0,8137(3)$) + $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС ($a = 0,5886(2)$, $c = 2,048(1)$) I_{100} ШПС/ I_{100} ПС = 0,22	$\text{BaNdSmIn}_2\text{O}_7$ з ШПС ($a = 0,5876(1)$, $c = 2,0380(5)$) + ПС ($a = 0,5611(2)$, $b = 0,5885(2)$, $c = 0,8119(4)$) I_{100} ШПС/ I_{100} ПС = 1,1	$\text{BaNd}_{0,4}\text{Sm}_{1,6}\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС ($a = 0,5879(1)$, $c = 2,0358(5)$) + ПС ($a = 0,5599(9)$, $b = 0,5880(5)$, $c = 0,8107(9)$) I_{100} ШПС/ I_{100} ПС = 3,87	$\text{BaNd}_{0,2}\text{Sm}_{1,8}\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС ($a = 0,5876(2)$, $c = 2,0332(7)$) + ПС ($a = 0,5585(5)$, $b = 0,5877(5)$, $c = 0,8092(9)$) I_{100} ШПС/ I_{100} ПС = 7,9

Таблиця 3. Склад і кристалографічні параметри продуктів “ударної” термообробки шихти СЗС зі співвідношеннями $\text{Ba} : \text{Nd} : \text{Sm} : \text{In} = 1 : 2 - x : x : 2$

Склад	Просторова група	a, нм	c, нм	V, нм ³
$\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС	$P4_2/mnt$	0,58969(8)	2,0491(3)	0,7125(3)
$\text{BaNdSmIn}_2\text{O}_7$ з ШПС	$P4_2/mnt$	0,58865(2)	2,0391(1)	0,7066(2)
$\text{BaNd}_{0,4}\text{Sm}_{1,6}\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС	$P4_2/mnt$	0,58834(3)	2,0345(2)	0,7042(3)
$\text{BaNd}_{0,2}\text{Sm}_{1,8}\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС	$P4_2/mnt$	0,58807(2)	2,0328(1)	0,7030(2)

ся як шляхом взаємодії дефектного ромбічного ПС $(\text{Ba}_y\text{Ln}_z)\text{InO}_{3-\delta}$ з фазою $\text{Ba}(\text{In},\text{Sm},\text{Nd})\text{O}_4$, так і шляхом структурної трансформації дефектного ПС $(\text{Ba}_y\text{Ln}_z)\text{InO}_{3-\delta}$.

Слід відзначити, що ізовалентне заміщення атомів Nd на атоми Sm у $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ спричиняє не лише зміни механізму утворення з шихти СЗС фаз типу $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС, а й підвищує повноту їх синтезу. Зокрема, за температури 1670 К співвідношення інтенсивностей відбиттів I_{100} ШПС/ I_{100} ПС поступово збільшується від 0,22 ($x = 0$) до 7,9 ($x = 1,8$) (див. табл. 2). Проте одержання однофазних $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 1,6$ та $1,8$) з ШПС за послідовного режиму термообробки шихти СЗС також потребує температур, значно вищих за 1670 К.

Враховуючи встановлені нами особливості формування сполук і фаз типу $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ з ШПС із шихти СЗС, для одержання однофазних двошарових індатів $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ був запропонований метод їх прямого синтезу шляхом “ударного” нагріву шихти СЗС, за якого відбувається одночасний перебіг процесів утворення проміжних кристалічних продуктів $((\text{Ba}_y\text{Ln}_z)\text{InO}_{3-\delta}, \text{Ba}(\text{In},\text{Sm},\text{Nd})\text{O}_4)$, їх структурної перебудови і взаємодії між собою. Суть методу полягає у внесенні денітрогенованих (прожарених за температури 870 К протягом 5 год) запресованих зразків шихти безпосередньо в піч, нагріту до температури 1573 К. Застосування такого підходу дало змогу синтезувати однофазні $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 1, 1,6$ та $1,8$) з ШПС за температури 1573 К двоступінчатою (2 год + 2 год) термообробкою з одним проміжним перешихтовуванням (табл. 3).

Таким чином, у результаті дослідження виявлено основні закономірності впливу ізовалентного заміщення атомів А-позиції в ШПС $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ на механізми утворення двошарових фаз типу $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ із систем спільно закристиалізованих солей і визначено оптимальні умови їх синтезу. Вони становлять інтерес для розроблення технологій одержання сполук і ізоморфно заміщених фаз типу $\text{A}_{n+1}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ з ШПС та цілеспрямованого пошуку і регулювання функціональних властивостей матеріалів на їх основі.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. 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)
2. 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>
3. 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>
4. 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. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/abe392>
5. Rao C.N.R., Raveau B. Transition metal oxides: structure, properties, and synthesis of ceramic oxides. New York, Chichester, Weinheim: Wiley-VCH, 1998. 392 p.
6. Titov Yu., Nediilko 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 Phenom.* 2015. **230**. P. 67—72. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.67>
7. Titov Y., Belyavina N., Slobodyanik M., Nakonechna O., Strutynska N., Tymoshenko M. Effect of isovalent substitution on the crystal structure and properties of two-slab indates $\text{BaLa}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$. *Open Chem.* 2020. **18**, № 1. P. 1294—1303. <https://doi.org/10.1515/chem-2020-0090>
8. Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Краєвська Я.А. Особливості механізмів утворення шаруватих індатів $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_n\text{In}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$) із систем спільнозакристиалізованих нітратів. *Укр. хім. журн.* 2011. **77**, № 6. С. 73—76.

9. 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. хім. журн.* 2008. **74**, № 9. С. 34—39.
10. 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. хім. журн.* 2010. **76**, № 5. С. 11—16.
11. Dashevskiy M., Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N. Phase transformations in equiatomic Y—Cu powder mixture at mechanical milling. *Металлофиз. новейшие технол.* 2017. **39**, № 4. P. 541—552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>

Надійшло до редакції 07.12.2022

REFERENCES

1. 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)
2. 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>
3. 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>
4. 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. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/abe392>
5. Rao, C. N. R. & Raveau, B. (1998). *Transition metal oxides: structure, properties, and synthesis of ceramic oxides*. New York, Chichester, Weinheim: Wiley-VCH.
6. Titov, Yu., Nedilko, S. G., Chornii, V., Scherbatskii, V., Belyavina, N., Markiv, V. & Polubinskii, V. (2015). Crystal structure and luminescence of layered perovskites $Sr_3LnInSnO_8$. *Solid State Phenom.*, 230, pp. 67-72. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.67>
7. Titov, Y., Belyavina, N., Slobodyanik, M., Nakonechna, O., Strutynska, N. & Tymoshenko, M. (2020). Effect of isovalent substitution on the crystal structure and properties of two-slab indates $BaLa_{2-x}Sm_xIn_2O_7$. *Open Chem.*, 18, No. 1, pp. 1294-1303. <https://doi.org/10.1515/chem-2020-0090>
8. 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).
9. 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).
10. 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).
11. Dashevskiy M., Boshko O., Nakonechna O. & Belyavina N. (2017). Phase transformations in equiatomic Y—Cu powder mixture at mechanical milling. *Металлофиз. Новеішіє Технол.*, 39, No. 4, pp. 541-552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>

Received 07.12.2023

Y.A. Titov¹, <https://orcid.org/0000-0001-9900-3751>

N.Yu. Strutynska¹, <https://orcid.org/0000-0001-9738-9689>

V.V. Chumak², <https://orcid.org/0000-0001-5892-3703>

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

²Zhytomyr Ivan Franko State University, Zhytomyr

E-mail: titov1952@ukr.net

PREPARATION AND PECULIARITIES OF TWO-SLAB

INDATES $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ FORMATION

The main regularities of isovalent substitution effect of A-position atoms in the slab perovskite-like structure of $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ indates on the formation mechanisms of two-slab phases $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ type ($x = 0, 1, 1.6$ and 1.8) have been established using X-ray powder diffraction methods. It has been demonstrated that the staging mechanisms of formation and the sequence of phase transformations are determined by both the composition and the degree of substitution of neodymium atoms. It has been determined that the formation of a highly ordered slab structure of $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 0$ and 1) occurs at $T > 1570$ K through the structural transformation of an intermediate three-dimensional defective perovskite with a the general composition of $(\text{Ba}_y\text{Ln}_z)\text{InO}_{3-\delta}$, which exhibits a statistical distribution of Ba, Ln atoms, and oxygen vacancies. The formation of the two-slab $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ ($x = 1.6$ and 1.8) occurs in two mechanisms: by the interaction of defective rhombic perovskite $(\text{Ba}_y\text{Ln}_z)\text{InO}_{3-\delta}$ with the intermediate phase $\text{Ba}(\text{In},\text{Sm},\text{Nd})\text{O}_4$ and by structural transformation of the defective perovskite $(\text{Ba}_y\text{Ln}_z)\text{InO}_{3-\delta}$. The optimal conditions for synthesizing single-phase $\text{BaNd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{In}_2\text{O}_7$ with a two-slab perovskite-like structure were determined.

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