

Ю. О. Тітов, Н. М. Білявина, В. Я. Марків,
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник, В. В. Чумак

Особливості будови п'ятишарової структури ізоморфнозаміщених фаз типу $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$

Методом рентгенівської порошкової дифракції визначено шарувату перовскітоподібну структуру (ШПС) $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ (пр. гр. $P2_1/b$, $a = 0,7671(3)$ нм, $b = 3,145(1)$ нм, $c = 0,5444(2)$ нм, $\gamma = 96,99(2)^\circ$, $R_B = 0,086$). Встановлено основні риси кристалохімічного механізму ізоморфного заміщення атомів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) у ШПС $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$. Характер локалізації атомів Ca, Ln й Ln^{I} у ШПС $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ не залежить від симетрії кристалічної ґратки. Для атомів Ca і РЗЕ характерно часткове упорядкування із переважною локалізацією атомів Ca у центрі та в проміжних шарах перовскітоподібних блоків, а атомів РЗЕ – на границях блоків, причому атоми Ln^{I} впорядковано розташовані лише на границях блоків.

Підвищена увага до представників сімейства оксидних сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ (A – Ca, Sr; La – Nd; B – Ti, Nb, Ta; n – число шарів октаедрів BO_6 у перовскітоподібному блоці) з шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) обумовлена наявністю в них комплексу (сегнето-, п'єзоелектричних, електретних, магнітних, оптичних) цінних властивостей [1].

Одним із основних шляхів регулювання характеристик сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ є ізоморфне заміщення атомів у різних кристалографічних позиціях їх ШПС.

До головних факторів, які визначають можливість і межі ізоморфного заміщення, відносяться зміни в будові твердих розчинів. На прикладі фаз із ШПС $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ [2] досліджено кристалохімічний механізм ізовалентного заміщення атомів лантану в ШПС п'ятишарового представника сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ – $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$. Однак отримані нами висновки не можуть бути поширені на інші п'ятишарові титанати $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (Ln – Pr, Nd), оскільки їх ШПС, на відміну від ромбічного $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, належить до моноклінної сингонії [3, 4].

Метою даної роботи було визначення будови ШПС представника Pr-вмісних фаз типу $\text{CaPr}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та пошук загальних закономірностей будови як моноклінної, так і ромбічної ШПС ізовалентнозаміщених п'ятишарових титанатів $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (Ln – La – Nd). Як об'єкт дослідження вибрано фазу $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ з максимально можливим ступенем заміщення атомів празеодиму на атоми гадолінію [5].

Полікристалічні зразки $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ було синтезовано термообробкою (1670 К, $\tau = 2$ год) шихти спільноосаджених гідроксикарбонатів. Кристалічну структуру $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ визначали методом порошку. Дифрактограми записано в дискретному режимі (крок сканування $0,03^\circ$, експозиція в точці 5 с) на мідному фільтрованому випромінюванні. Управління процесом зйомки та збором інформації, початкова обробка дифрактограм, а також структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу [6].

Індексування дифрактограм синтезованого термообробкою спільноосаджених гідроксикарбонатів $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ показало належність його кристалічної структури до моноклін-

ної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ відповідає центросиметричній просторовій групі симетрії $P2_1/b$.

Побудову початкових моделей структури $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ проведено з використанням координат атомів моноклінного $\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ [4]. Враховуючи близькість факторів атомного розсіювання празеодиму й гадолінію, на першому етапі було виконано уточнення трьох моделей структури $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ із локалізацією атомів Gd у центрі, в проміжному положенні та на краях перовськітоподібного блока.

Результати уточнення цих моделей показали, що при розташуванні атомів Gd у центрі перовськітоподібного блока значення фактора недостовірності R_B незадовільно високе ($R_B > 0,13$). Зміщення місця розташування атомів Gd у напрямі краю блока знижує величину R_B , а найменше її значення (0,086) зафіксовано для моделі із розташуванням атомів Gd на краю перовськітоподібного блока. Це дає підстави для висновку, що в ШПС $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ має місце впорядкована локалізація атомів Gd у позиціях А(1) й А(2) на границях блоків і частково впорядковане розміщення атомів Pr із переважною локалізацією в центрі (позиція А(3)) та в проміжних положеннях (позиції А(4) й А(5)) перовськітоподібного блока.

Отримані кристалографічні і дифракційні дані для ШПС $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ наведено в табл. 1, 2 і на рис. 1–3. Визначений при розрахунку структури склад $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ відповідає (в межах похибки визначення) експериментально заданому.

Основні риси будови ШПС $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ подібні таким для ШПС вихідного титанату $\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$. Кристалічна структура $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ утворена двовимірними перовськітоподібними блоками, кожен з яких складається з п'яти шарів, сполучених вершинами деформованих (відстані Ti–O знаходяться в межах 0,180–0,229 нм) октаєдрів TiO_6 . Блоки послідовно чергуються вздовж осі Y і зміщені один відносно іншого в напрямі осі X на половину періоду a (див. рис. 2, 3). З'єднання сусідніх блоків здійснюється через зв'язки $-\text{O}-(\text{Ca}, \text{Pr}, \text{Gd})(1,2)-\text{O}-$ за допомогою зміщених до країв блока зовнішньоблочних атомів типу $(\text{Ca}, \text{Pr}, \text{Gd})(1)$ і $(\text{Ca}, \text{Pr}, \text{Gd})(2)$.

У найближче оточення зовнішньоблочних атомів $(\text{Ca}, \text{Pr}, \text{Gd})(1)$ і $(\text{Ca}, \text{Pr}, \text{Gd})(2)$ (відстані $(\text{Ca}, \text{Pr}, \text{Gd})-\text{O}- \leq 0,319-0,329$ нм) входять вісім атомів оксигену того самого блока та два атоми оксигену сусіднього блока. Наступний — одинадцятий — атом оксигену віддалений від атомів $(\text{Ca}, \text{Pr}, \text{Gd})(1)$ та $(\text{Ca}, \text{Pr}, \text{Gd})(2)$ на відстані 0,341 і 0,369 нм відповідно. Серед поліедрів $(\text{Ca}, \text{Pr}, \text{Gd})\text{O}_k$ найбільша ступінь деформації встановлена для зовнішньоблочних поліедрів $(\text{Ca}, \text{Pr}, \text{Gd})(1)\text{O}_{10}$ і $(\text{Ca}, \text{Pr}, \text{Gd})(2)\text{O}_{10}$, а серед октаєдрів TiO_6 найменш деформованими є розташовані в центрі перовськітоподібного блока октаедри $\text{Ti}(5)\text{O}_6$ й $\text{Ti}(6)\text{O}_6$ (див. табл. 2).

Зіставлення характеру розподілу атомів Ca, Ln й Ln^I у ШПС $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ (моноклінна ґратка) із таким у ШПС решти сполук і фаз типу $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^I\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (Ln — La, Pr, Nd; Ln^I — Gd, Dy) (ромбічна або моноклінна ґратка) (табл. 3) показало, що в усіх цих об'єктах має місце часткове упорядкування атомів Ca і РЗЕ із переважною локалізацією атомів РЗЕ на границях блока, а атомів Ca у центрі та в проміжних шарах октаєдрів TiO_6 перовськітоподібного блока. Це дає підстави для такого висновку: переважне розташування атомів РЗЕ на границях перовськітоподібних блоків фаз типу $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^I\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ не залежить від симетрії кристалічної ґратки і є типовим для їх ШПС. Однією із основних причин такого характеру локалізації атомів Ln й Ca є, очевидно, більш ковалентний характер зв'язків Ln–O у порівнянні із зв'язками Ca–O, оскільки зшивка сусідніх перовськітоподібних блоків вимагає істотної направленості зв'язків Me–O.

Таблиця 1. Кристалографічні характеристики $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ (пр. гр. $P2_1/b$)

Позиція	Атом	X	Y	Z	Заповнення	Позиція	Атом	X	Y	Z
4e	Ca(1)	0,3547(5)	0,2040(3)	0,5501(6)	0,20(2)	4e	O(1)	0,507(4)	0,536(3)	0,201(4)
4e	Pr(1)	0,3547(5)	0,2040(3)	0,5501(6)	0,34(2)	4e	O(2)	0,010(3)	0,537(3)	0,195(5)
4e	Gd(1)	0,3547(5)	0,2040(3)	0,5501(6)	0,46(2)	4e	O(3)	0	0,453(3)	0,304(5)
4e	Ca(2)	0,8652(6)	0,2167(4)	0,6047(5)	0,10(2)	4e	O(4)	0,5	0,452(2)	0,310(4)
4e	Pr(2)	0,8652(6)	0,2167(4)	0,6047(5)	0,38(2)	4e	O(5)	0,25	0,5	0,434(5)
4e	Gd(2)	0,8652(6)	0,2167(4)	0,6047(5)	0,52(2)	4e	O(6)	0,090(3)	0,212(4)	0,324(6)
4e	Ca(3)	0,25	0,5	0,0070(5)	0,20(2)	4e	O(7)	0,617(5)	0,213(2)	0,321(4)
4e	Pr(3)	0,25	0,5	0,0070(5)	0,80(2)	4e	O(8)	0,064(4)	0,120(2)	0,196(5)
4e	Ca(4)	0,2307(6)	0,4086(2)	0,4978(6)	0,20(2)	4e	O(9)	0,558(4)	0,123(2)	0,206(4)
4e	Pr(4)	0,2307(6)	0,4086(2)	0,4978(6)	0,80(2)	4e	O(10)	0,075(3)	0,137(3)	0,755(6)
4e	Ca(5)	0,7084(5)	0,4118(5)	0,5050(5)	0,30(2)	4e	O(11)	0,580(6)	0,135(3)	0,770(5)
4e	Pr(5)	0,7084(5)	0,4118(5)	0,5050(5)	0,70(2)	4e	O(12)	0,412(5)	0,274(3)	0,305(4)
4e	Ti(1)	0,4077(5)	0,3180(4)	0,5398(6)	1	4e	O(13)	0,868(6)	0,273(2)	0,310(4)
4e	Ti(2)	0,9040(6)	0,3180(2)	0,5398(5)	1	4e	O(14)	0,156(4)	0,334(3)	0,600(5)
4e	Ti(3)	0,4843(5)	0,4029(3)	-0,0012(4)	1	4e	O(15)	0,674(4)	0,336(3)	0,59(4)
4e	Ti(4)	0,9720(6)	0,4068(3)	-0,0012(4)	1	4e	O(16)	0,214(4)	0,401(4)	0,040(3)
2a	Ti(5)	0	0,5	0,5	1	4e	O(17)	0,720(6)	0,405(4)	0,080(3)
2d	Ti(6)	0,5	0,5	0,5	1					
Параметри елементарної комірки, нм				$a = 0,7671(3)$, $b = 3,145(1)$, $c = 0,5444(2)$, $\gamma = 96,99(2)^\circ$						
Незалежні відбиття				539						
Загальний ізотропний В-фактор, нм ²				$0,24(3) \cdot 10^{-2}$						
Параметр текстури [7]				$\tau = 1,256(8)$, вісь текстури [010]						
Фактор недостовірності				$R_B = 0,086$						

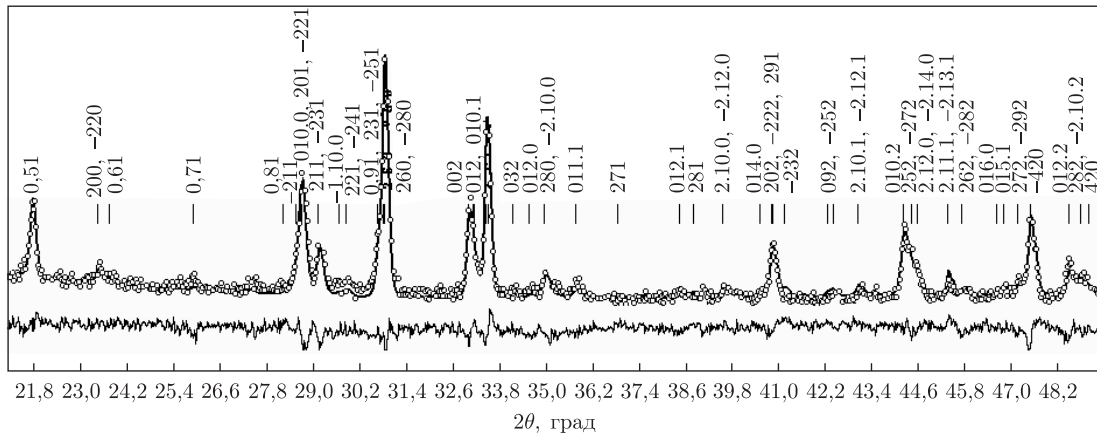


Рис. 1. Експериментальна (кружки), розрахована (суцільна лінія) та різницєва (нижня лінія) дифрактограми $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Cu K}\alpha_1$ випромінювання)

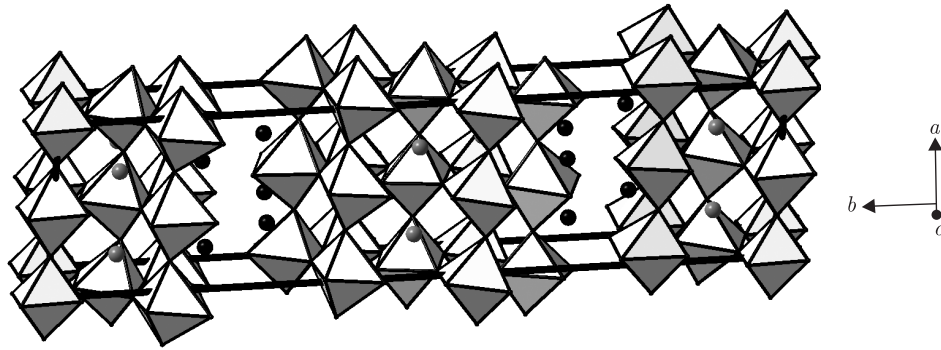


Рис. 2. Кристалічна структура $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ у вигляді октаєдрів TiO_6 та атомів (Ca, Pr, Gd) (1, 2) (чорні кружки) і атомів (Ca, Pr) (3, 4, 5) (сірі кружки)

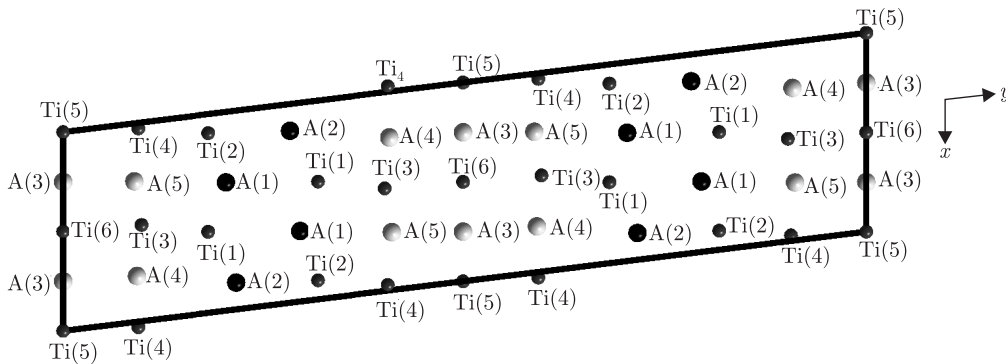


Рис. 3. Проекція кристалічної структури $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ на площину xy (наведені тільки важкі атоми) ($\text{A}(1) - 0,20\text{Ca} + 0,34\text{Pr} + 0,46\text{Gd}$, $\text{A}(2) - 0,10\text{Ca} + 0,38\text{Pr} + 0,52\text{Gd}$, $\text{A}(3) - 0,20\text{Ca} + 0,80\text{Pr}$, $\text{A}(4) - 0,20\text{Ca} + 0,80\text{Pr}$, $\text{A}(5) - 0,30\text{Ca} + 0,70\text{Pr}$)

Аналіз способів розташування атомів Ln і Ln^{I} у п'ятишарових перовськітоподібних блоках моноклінної ШПС $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ та ромбічної ШПС $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (див. табл. 1, 3) показав, що характер їх локалізації також не залежить від симетрії

кристалічної ґратки. Так, навіть при ступенях заміщення атомів Ln у $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ наближених до максимально можливого, атоми Ln^{I} розташовуються лише у зовнішніх поліедрах AO_{10} на границях перовськітоподібних блоків, які задіяні у “зшивці” блоків між собою через зв’язки $-\text{O}-\text{A}(3)-\text{O}-$.

Таблиця 2. Довжини деяких міжатомних відстаней $\text{Me}-\text{O}$ та ступінь деформації поліедрів MeO_k (Δ) у кристалічній структурі $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$

Атоми	Відстань, нм	Поліедр	Ступінь деформації Δ
(Ca, Pr, Gd)(1)- $\text{O}_{\text{сер}}$	0,272	(Ca, Pr, Gd)(1) O_{10}	$151 \cdot 10^{-4}$
(Ca, Pr, Gd)(2)- $\text{O}_{\text{сер}}$	0,273	(Ca, Pr, Gd)(2) O_{10}	$212 \cdot 10^{-4}$
(Ca, Pr)(3)- $\text{O}_{\text{сер}}$	0,277	(Ca, Pr)(3) O_{12}	$110 \cdot 10^{-4}$
(Ca, Pr)(4)- $\text{O}_{\text{сер}}$	0,269	(Ca, Pr)(4) O_{12}	$94 \cdot 10^{-4}$
(Ca, Pr)(5)- $\text{O}_{\text{сер}}$	0,267	(Ca, Pr)(5) O_{12}	$98 \cdot 10^{-4}$
Ti(1)- $\text{O}_{\text{сер}}$	0,200	Ti(1) O_6	$28 \cdot 10^{-4}$
Ti(2)- $\text{O}_{\text{сер}}$	0,197	Ti(2) O_6	$28 \cdot 10^{-4}$
Ti(3)- $\text{O}_{\text{сер}}$	0,203	Ti(3) O_6	$78 \cdot 10^{-4}$
Ti(4)- $\text{O}_{\text{сер}}$	0,199	Ti(4) O_6	$31 \cdot 10^{-4}$
Ti(5)- $\text{O}_{\text{сер}}$	0,193	Ti(5) O_6	$18 \cdot 10^{-4}$
Ti(6)- $\text{O}_{\text{сер}}$	0,192	Ti(6) O_6	$11 \cdot 10^{-4}$
(Ca, Pr, Gd)(1)- $\text{O}(12)^*$	0,257(3)		
(Ca, Pr, Gd)(1)- $\text{O}(7)^*$	0,298(2)		
(Ca, Pr, Gd)(2)- $\text{O}(13)^*$	0,239(3)		
(Ca, Pr, Gd)(2)- $\text{O}(6)^*$	0,253(3)		

Примітка. Ступінь деформації поліедрів MeO_k у ШПС $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ розрахована за формулою $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$ (де R_i — відстані $\text{Me}-\text{O}$, \bar{R} — середня відстань, $\text{Me}-\text{O}$, k — координаційне число).
* Міжблочна відстань.

Таблиця 3. Характер заповнення позицій типу А в ШПС сполук та фаз типу $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та їх деякі кристалохімічні характеристики

Сполука	Місцезнаходження шару в блоці	Заповнення позиції типу А в даному місці блока ($x\text{A}^{\text{I}} + y\text{A}^{\text{II}}$)
$\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ пр. гр. Pmnn [3]	Краї блока	(0,12Ca + 0,88La)
	Проміжне	(0,23Ca + 0,77La)
	Центр блока	(0,25Ca + 0,75La)
$\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ пр. гр. Pmnn [2]	Краї блока	(0,13Ca + 0,37La + 0,50Gd)
	Проміжне	(0,27Ca + 0,73La)
	Центр блока	(0,20Ca + 0,80La)
$\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ пр. гр. Pmnn [2]	Краї блока	(0,13Ca + 0,58La + 0,29Dy)
	Проміжне	(0,27Ca + 0,73La)
	Центр блока	(0,20Ca + 0,80La)
$\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ пр. гр. P2 ₁ /b [4]	Краї блока	(0,135Ca + 0,865Pr)*
	Проміжне	(0,25Ca + 0,75Pr)*
	Центр блока	(0,23Ca + 0,77Pr)
$\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ пр. гр. P2 ₁ /b	Краї блока	(0,15Ca + 0,36Pr + 0,49Gd)*
	Проміжне	(0,25Ca + 0,75Pr)*
	Центр блока	(0,20Ca + 0,80Pr)
$\text{CaNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ пр. гр. P2 ₁ /b [4]	Краї блока	(0,135Ca + 0,865Nd)*
	Проміжне	(0,25Ca + 0,75Nd)*
	Центр блока	(0,23Ca + 0,77Nd)

* Середнє значення двох позицій атомів типу А, які розташовані в даному місці перовськітоподібного блока (сполуки і фази типу $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ із $a \approx 2a_{\text{пер}}$).

На відміну від ізовалентного заміщення атомів La на атоми Gd й Dy у ШПС $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ [2, 3], входження атомів Gd у ШПС моноклінного $\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ не призводить до істотного зростання довжин міжблочних зв'язків $-\text{O}-\text{A}-\text{O}-$ та ступеня деформації зовнішньоблочних поліедрів AO_{10} . Однак відзначимо, що середнє значення довжини міжблочної відстані $(\text{Ca}, \text{Ln}, \text{Ln}^{\text{I}})-\text{O}$ для $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ (0,262 нм) практично збігається з таким як для $\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (0,263 нм), так і для La-вмісних фаз $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ (0,262 нм) $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (0,263 нм) з близькими до максимальних ступенями заміщення атомів лантану. Це свідчить про те, що для даних фаз середня довжина міжблочної відстані 0,262–0,263 нм є максимально можливою і при її перевищенні відбувається дестабілізація їх ШПС внаслідок зменшення міцності зв'язування перовскітоподібних блоків між собою.

Таким чином, результати визначення ШПС фази $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ та їх порівняльний аналіз із особливостями будови ШПС фаз $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln}^{\text{I}} - \text{Gd}, \text{Dy}$) та сполук $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} - \text{Pr}, \text{Nd}$) дали змогу вперше узагальнити основні риси кристалохімічного механізму ізоморфного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій ШПС титанатів $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ за схемою $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$. Отримані дані є підґрунтям для направленої синтезу нових ізоморфнозаміщених фаз цього типу.

1. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K., Mannhart J. Synthesis of perovskite-related layered $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2} = \text{ABO}_x$ type niobates and titanates and study of their structural, electric and magnetic properties // Prog. Sol. State Chem. – 2001. – **29**, No 1. – P. 1–70.
2. Титов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я. та ін. Взаємозв'язок характеру локалізації атомів РЗЕ та меж ізоморфного заміщення в шаруватій структурі $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ // Доп. НАН України. – 2005. – № 10. – С. 153–158.
3. Титов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я. та ін. Кристалічна структура $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) // Там само. – 2004. – № 10. – С. 147–152.
4. Слободяник М. С., Титов Ю. О., Білявіна Н. М. та ін. Кристалічна структура $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) // Там само. – 2005. – № 4. – С. 136–142.
5. Титов Ю. О., Слободяник М. С., Чумак В. В. Умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій перовскітоподібній структурі $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ // Укр. хім. журн. – 2006. – **72**, № 7. – С. 3–6.
6. Марків В. Я., Білявіна Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. Другої міжнар. конф. “Конструкційні та функціональні матеріали”, Львів, 14–16 жовт. 1997. – Львів: Вид-во наук. тов.-ва ім. Т. Г. Шевченка, 1997. – С. 260–261.
7. Печарский В. К., Аксельруд Л. Г., Завалий П. Ю. О методе учета влияния преимущественной ориентации (текстуры) в порошковом образце при исследовании структуры вещества // Кристаллография. – 1987. – **32**, № 4. – С. 874–877.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 26.07.2013

Ю. А. Титов, Н. М. Білявіна, В. Я. Марків,
член-кореспондент НАН України **Н. С. Слободяник, В. В. Чумак**

Особенности строения пятислойной структуры изоморфнозамещенных фаз типа $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$

Методом рентгеновской порошковой дифракции определена слоистая перовскитоподобная структура (СПС) $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ (пр. гр. $P2_1/b$, $a = 0,7671(3)$ нм, $b = 3,145(1)$ нм, $c = 0,5444(2)$ нм, $\gamma = 96,99(2)^\circ$, $R_B = 0,086$). Установлены основные детали кристаллохимического механизма изоморфного замещения атомов редкоземельных элементов (РЗЭ) в СПС

$\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$. Характер локализации атомов Ca, Ln и Ln^{I} в СПС $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ не зависит от симметрии кристаллической решетки. Для атомов Ca и РЗЭ характерно частичное упорядочение с преимущественной локализацией атомов Ca в центре и в промежуточных слоях перовскитоподобных блоков, а атомов РЗЭ — на границах блоков, причем атомы Ln^{I} упорядочено расположены лишь на границах блоков.

Y. A. Titov, N. M. Belyavina, V. Ya. Markiv,

Corresponding Member of the NAS of Ukraine M. S. Slobodyanik, V. V. Chumak

Constitution peculiarities of the five-layer structure of isomorphically substituted phases of $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ type

The crystal layer of $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ perovskite-like structure (LPS) is determined by X-ray powder diffraction (sp. gr. $P2_1/b$, $a = 0.7671(3)$ nm, $b = 3.145(1)$ nm, $c = 0.5444(2)$ nm, $\gamma = 96.99(2)^\circ$, $R_B = 0.086$). The basic details of the crystallochemical mechanism of isomorphic replacement of REE atoms in LPS $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ are established. The character of the localization of Ca, Ln, and Ln^{I} atoms in LPS $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ does not depend on the symmetry of a crystal lattice. As for Ca and REE atoms, the partial ordering with primary localization of Ca atoms at the center and in the intermediate layers of perovskite-like blocks is typical. REE atoms are on the boundaries of blocks, and Ln^{I} atoms are orderly located only on the boundaries of blocks.