

ISSN 1025-6415

Д

ОПОВІДІ

НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ

МАТЕМАТИКА
ПРИРОДОЗНАВСТВО
ТЕХНІЧНІ НАУКИ

ГОЛОВНИЙ
РЕДАКТОР ЖУРНАЛУ
академік НАН УКРАЇНИ
П.Г. КОСТЮК

10

2005

УДК 548.312.3.

© 2005

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

Взаємозв'язок характеру локалізації атомів рідкісноземельних елементів та меж ізоморфного заміщення в шаруватій структурі $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$

The limits of the existence of phases with the layer perovskite-like structure (LPS) in systems $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}$) and the details of LPS of phases $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ and $\text{CaLa}_{3.25}\text{Dy}_{0.75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ have been determined by X-ray powder profile analysis. The existence of a correlation between the character of localization of atoms of REE and the limits of the isomorphic substitution in LPS of $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ is established.

Серед гомологічних рядів сполук з шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) виділяється ряд сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{La} - \text{Nd}, \text{B} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}$), всім дослідженим представникам якого притаманні унікальні електрофізичні та оптичні властивості [1].

Одним із поширених шляхів регулювання характеристик оксидних сполук та матеріалів на їх основі є ізоморфне заміщення атомів у певних кристалографічних позиціях. До числа найбільш істотних чинників, які визначають межі ізоморфного заміщення, безсумнівно належать розміри атомів замісників, однак яким саме способом цей фактор обмежує інтервали існування твердих розчинів на основі сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з ШПС залишалося й досі невідомим.

Очевидно, що суть цього впливу певною мірою може бути встановлена шляхом аналізу особливостей ШПС твердих розчинів загального складу $\text{A}_{n-x}\text{A}_x^{\text{I}}\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, в яких атоми A і A^{I} відрізняються лише своїми розмірами, а за рештою характеристик є повними аналогами. Найбільш точно зазначеним вимогам відповідають шаруваті фази $\text{A}_{n-4}^{\text{II}}\text{Ln}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ln} = \text{La} \dots \text{Nd}, \text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm} \dots \text{Lu}, n \geq 5$), але будь які дані про області їх існування та про будову їх ШПС у літературі відсутні.

Мета даної роботи — визначення меж ізоморфного заміщення в системах $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}$), особливостей будови синтезованих фаз із п'ятишаровою ШПС та пошук кореляцій між ними.

Дослідження кристалічної структури $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}$) проведено рентгенівськими методами на полікристалічних зразках зазначених фаз, синтезованих термообробкою (1670 К, $\tau = 2$ год) сумісноосаджених гідроксикарбонатів. Дифракційні спектри записано на дифрактометрі ДРОН-3 в дискретному режимі (крок сканування $0,03^\circ$, експозиція в точці 6 с) на мідному фільтрованому випромінюванні. Управління процесом зйомки та збором інформації, початкова обробка дифракційних спектрів, а також структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу [2]. Вимірювання інтенсивності сигналу другої оптичної гармоніки $I_{2\omega}$ лазерного випромінювання проведено на полікристалічних зразках за методикою [3] з використанням ІАГ: Nd — лазера ($\lambda_\omega = 1,064$ мкм і $\lambda_{2\omega} = 0,532$ мкм). За еталонну речовину при оцінці нецентросиметричності структури використано порошок чотиришаруватого сегнетоелектрика $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ тієї ж дисперсності, що і досліджувані зразки (~ 2 мкм).

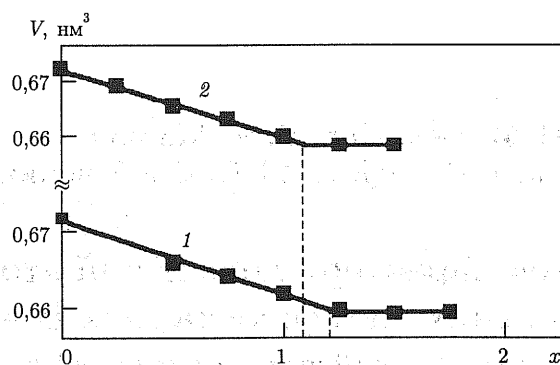


Рис. 1. Залежності об'ємів елементарних ромбічних комірок $\text{CaLa}_{4-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (1) та $\text{CaLa}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (2) від складу (значення x)

Рентгенофазовий аналіз термооброблених (1670 К, $\tau = 2$ год) зразків показав, що в досліджуваних системах існують два типи фазових областей: область фаз з ШПС, а також багатофазова область, яка містить переважно фази із ШПС та із структурою типу пірохлору. Дифрактограми фаз $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} - \text{Gd}, \text{Dy}$) з ШПС подібні до дифрактограм п'ятишарової сполуки $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та аналогічно до них [4] були проіндексовані в ромбічній сингонії. Систематика погасань вказує на належність ШПС фаз $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} - \text{Gd}, \text{Dy}$) до однієї з можливих просторових груп: полярної групи симетрії $P2nn$ або до центросиметричної групи $Pmnn$.

Межі областей існування фаз $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} - \text{Gd}, \text{Dy}$) з п'ятишаровою ШПС, які визначені із залежностей періодів і об'ємів їх елементарних комірок від складу, становлять $0 < x \leq 1,2$ для $\text{Ln} - \text{Gd}$ та $0 < x \leq 1,1$ для $\text{Ln} - \text{Dy}$ (рис. 1). Лінійний характер залежностей $a, b, c, V = f(x)$ для вищезазначених фаз $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} - \text{Gd}, \text{Dy}$) дозволяє розглядати їх як обмежений ряд твердих розчинів з ШПС.

За об'єкти для визначення кристалічної структури нами були відібрані фази $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ із ступенем заміщення атомів лантану, наближеним до максимально можливого, а саме: $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$.

Враховуючи зазначену неоднозначність визначення просторової групи за систематикою погасань, було проведено уточнення двох початкових моделей структури фаз $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$: нецентросиметричної ($P2nn$) та центросиметричної ($Pmnn$), при побудові яких використані координати атомів у п'ятишаровій ШПС $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ [4]. Результати уточнення, а також дифракційні дані наведені в табл. 1–3 і на рис. 2, 3. Розрахований за обома зазначеними моделями склад цих фаз відповідає (у межах похибки визначення) експериментально заданому.

Як видно з наведених даних, величини факторів недостовірності R_w мають задовільні й близькі один до одного значення як для центр-, так і для нецентросиметричної моделей структури $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$. Невиконання правила альтернативної заборони в коливальних спектрах $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ [6] давало підставу припускати належність як цієї сполуки, так і твердих розчинів на її основі до нецентросиметричної полярної групи симетрії $P2nn$, однак остаточний вибір просторової групи симетрії зроблений при дослідженні їх нелінійно-оптичних властивостей. Тести на генерацію сигналу другої оптичної гармоніки лазерного випромінювання показали, що відносна інтенсивність сигналу $I_{2\omega}$ для $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ становить лише $\sim 0,005 I_{2\omega}$ для не-

центросиметричної сполуки $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$. Такий незначний сигнал $I_{2\omega}$ дозволяє однозначно віднести $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ до центросиметричної просторової групи симетрії $Pm\bar{3}n$.

Структура фаз $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ є типовою для сполук ряду $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ і подібна до ШПС вихідної сполуки $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$. Її основними структурними одиницями є двовимірні (безмежні в напрямі осей X і Z) перовскітоподібні блоки товщиною в 5 шарів, з'єднаних вершинами деформованих октаєдрів BO_6 . Координаційне число розміщених у внутрішньоблочних деформованих кубооктаєдричних пустотах атомів типу $A(1)$ і $A(2)$ дорівнює 12. З'єднання сусідніх блоків здійснюється через зв'язки $\text{O} - A(3) - \text{O}$ за допомогою зміщених до країв блока зовнішньоблочних атомів типу $A(3)$.

У найближче кисневе оточення атомів $A(3)$ (відстані $A(3) - \text{O} \leq 0,35$ нм) входять вісім атомів кисню (два $O(4)$, два $O(5)$, два $O(8)$ і два $O(6)$) того ж блока та два атоми кисню ($O(5)$, $O(8)$) сусіднього блока (див. табл. 3). Наступний одинадцятий атом кисню віддалений від $A(3)$ на відстань 0,373 нм ($\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$) та 0,371 нм ($\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$).

Таблиця 1. Кристалографічні характеристики $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (пр. гр. $P2_1n$)

Позиція	Атом	$\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$				$\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$			
		X	Y	Z	Заповнення	X	Y	Z	Заповнення
4c	Ca1	0,507(3)	0,2105(2)	0,574(1)	0,12(2)	0,512(3)	0,2104(2)	0,577(1)	0,12(2)
4c	La1	0,507(3)	0,2105(2)	0,574(1)	0,40(2)	0,512(3)	0,2104(2)	0,577(1)	0,58(2)
4c	Ln1	0,507(3)	0,2105(2)	0,574(1)	0,48(2)	0,512(3)	0,2104(2)	0,577(1)	0,30(2)
2b	Ca2	0	0,5	0	0,25(2)	0	0,5	0	0,25(2)
2b	La2	0	0,5	0	0,75(2)	0	0,5	0	0,75(2)
4c	Ca3	-0,015(2)	0,4109(2)	0,500(2)	0,23(2)	-0,025(2)	0,4106(2)	0,499(2)	0,23(2)
4c	La3	-0,015(2)	0,4109(2)	0,500(2)	0,77(2)	-0,025(2)	0,4106(2)	0,499(2)	0,77(2)
4c	Ti1	0,482(3)	0,3221(4)	0,537(4)	1	0,500(3)	0,3194(5)	0,549(5)	1
4c	Ti2	0,462(2)	0,4041(5)	-0,010(4)	1	0,521(3)	0,4064(5)	-0,013(4)	1
2a	Ti3	0,5	0,5	0,5	1	0,5	0,5	0,5	1
4c	O1	0,550(3)	0,537(3)	0,187(9)	1	0,540(2)	0,535(3)	0,182(9)	1
4c	O2	0,477(2)	0,454(4)	0,267(9)	1	0,497(3)	0,458(2)	0,251(9)	1
2a	O3	0	0,5	0,5	1	0	0,5	0,5	1
4c	O4	0,020(2)	0,209(2)	0,318(8)	1	0,040(3)	0,212(3)	0,323(9)	1
4c	O5	0,02(2)	0,127(2)	0,191(9)	1	-0,014(2)	0,125(3)	0,192(8)	1
4c	O6	0	0,133(3)	0,758(9)	1	0,997(3)	0,132(3)	0,763(8)	1
4c	O7	0,538(4)	0,275(3)	0,337(8)	1	0,490(2)	0,277(2)	0,324(8)	1
4c	O8	-0,016(2)	0,319(2)	0,501(8)	1	-0,025(2)	0,320(3)	0,495(9)	1
4c	O9	0,993(3)	0,407(3)	-0,006(8)	1	0,991(3)	0,404(4)	-0,036(9)	1
Фаза		$\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$				$\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$			
Періоди елементарної комірки, нм		$a = 0,38735(8)$ $b = 3,1229(7)$ $c = 0,5484(1)$				$a = 0,3886(2)$ $b = 3,1266(11)$ $c = 0,5507(2)$			
Незалежні відбиття		169				168			
Загальний ізотропний В фактор (нм ²)		$0,77(6) \cdot 10^{-2}$				$1,23(8) \cdot 10^{-2}$			
Параметр текстури [5]		$\tau = 1,24(2)$, вісь текстури [010]				$\tau = 0,99(2)$, вісь текстури [010]			
Фактор недостовірності		$R_W = 0,064$				$R_W = 0,073$			

Таблиця 2. Кристалографічні характеристики $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (пр. гр. Pmnn)

Позиція	Атом	$\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$				$\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$			
		X	Y	Z	Заповнення	X	Y	Z	Заповнення
4g	Ca1	0,5	0,0896(2)	0,499(2)	0,27(2)	0,5	0,0893(2)	0,502(2)	0,27(2)
4g	La1	0,5	0,0896(2)	0,499(2)	0,73(2)	0,5	0,0893(2)	0,502(2)	0,73(2)
2b	Ca2	0,5	0	0	0,20(2)	0,5	0	0	0,20(2)
2b	La2	0,5	0	0	0,80(2)	0,5	0	0	0,80(2)
4g	Ca3	0,5	0,2105(2)	0,074(1)	0,13(2)	0,5	0,2105(2)	0,077(1)	0,13(2)
4g	La3	0,5	0,2105(2)	0,074(1)	0,37(2)	0,5	0,2105(2)	0,077(1)	0,58(2)
4g	Ln3	0,5	0,2105(2)	0,074(1)	0,50(2)	0,5	0,2105(2)	0,077(1)	0,29(2)
4g	Ti1	0	0,0929(4)	-0,008(3)	1	0	0,0931(5)	-0,017(4)	1
4g	Ti2	0	0,1795(4)	0,531(4)	1	0	0,1813(5)	0,549(5)	1
2d	Ti3	0	0	0,5	1	0	0	0,5	1
4g	O1	0,5	0,092(3)	0,994(8)	1	0,5	0,094(1)	0,948(8)	1
4g	O2	0	0,965(2)	0,169(9)	1	0	0,967(3)	0,175(9)	1
2c	O3	0,5	0	0,5	1	0,5	0	0,5	1
4g	O4	0	0,134(1)	0,230(9)	1	0	0,129(2)	0,280(9)	1
4g	O5	0	0,224(2)	0,315(9)	1	0	0,223(3)	0,318(9)	1
4g	O6	0,5	0,177(1)	0,467(8)	1	0,5	0,183(3)	0,492(9)	1
4g	O7	0	0,116(3)	0,685(8)	1	0	0,121(2)	0,681(8)	1
4g	O8	0	0,212(4)	0,806(9)	1	0	0,214(3)	0,827(8)	1
4g	O9	0	0,049(1)	0,301(9)	1	0	0,046(2)	0,281(8)	1
Фаза		$\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$				$\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$			
Незалежні відбиття		169				168			
Загальний ізотропний В фактор (nm^2)		$1,14(5) \cdot 10^{-2}$				$1,48(7) \cdot 10^{-2}$			
Параметр текстури [5]		$\tau = 1,31(2)$, вісь текстури [010]				$\tau = 0,98(1)$, вісь текстури [010]			
Фактор недостовірності		$R_W = 0,062$				$R_W = 0,075$			

Таблиця 3. Довжини деяких міжатомних відстаней (Ca,La,Ln)-O та ступінь деформації поліедрів $(\text{Ca,La,Ln})\text{O}_n$ (Δ) у кристалічній структурі $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (пр. гр. Pmnn)

Відстань	$\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	$\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$	$\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$
(Ca,La,Ln)(3)-O(5)*	0,232(2)	0,250(2)	0,252(2)
(Ca,La,Ln)(3)-O(8)*	0,255(2)	0,274(2)	0,273(2)
(Ca,La)(1)-O _{сеп.}	0,270	0,273	0,274
(Ca,La)(2)-O _{сеп.}	0,273	0,273	0,271
(Ca,La,Ln)(3)-O _{сеп.}	0,261	0,271	0,274
Ступінь деформації Δ			
$\Delta(\text{Ca, La})(1)\text{O}_{12}$	$81 \cdot 10^{-4}$	$83 \cdot 10^{-4}$	$95 \cdot 10^{-4}$
$\Delta(\text{Ca, La})(2)\text{O}_{12}$	$19 \cdot 10^{-4}$	$73 \cdot 10^{-4}$	$67 \cdot 10^{-4}$
$\Delta(\text{Ca, La, Ln})(3)\text{O}_n$	$188 \cdot 10^{-4}, n = 9$	$221 \cdot 10^{-4}, n = 10$	$247 \cdot 10^{-4}, n = 10$

Примітка. Ступінь деформації поліедрів $(\text{Ca,La,Ln})\text{O}_n$ у ШПС $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ розрахована за формулою $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$ (де R_i – відстані (Ca, La, Ln)-O, \bar{R} – середня відстань (Ca,La,Ln)-O, n – координаційне число).

* Міжблочна відстань.

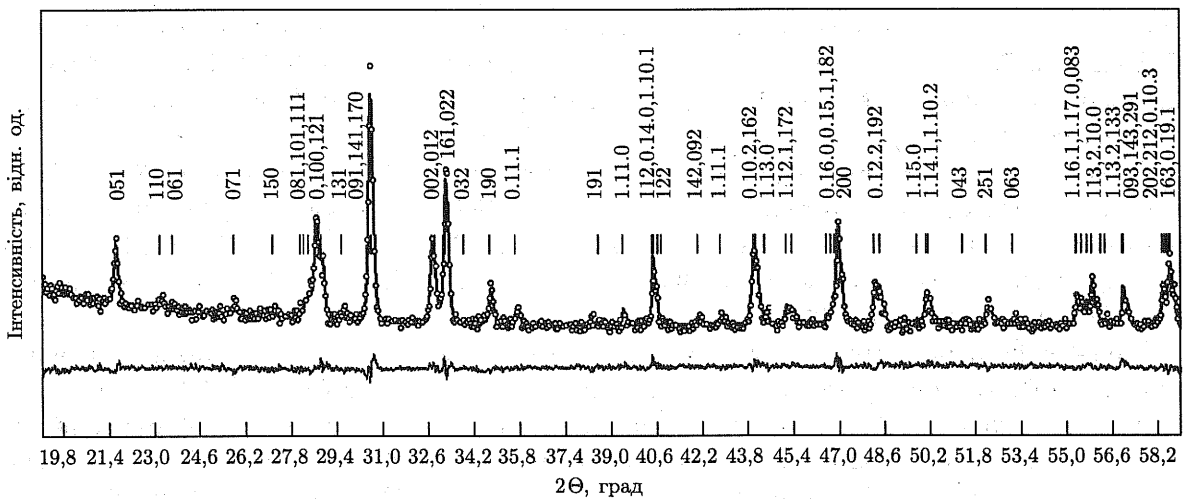


Рис. 2. Фрагмент дифрактограми $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ (експеримент — кружечки, розрахунок — суцільна лінія) ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання)

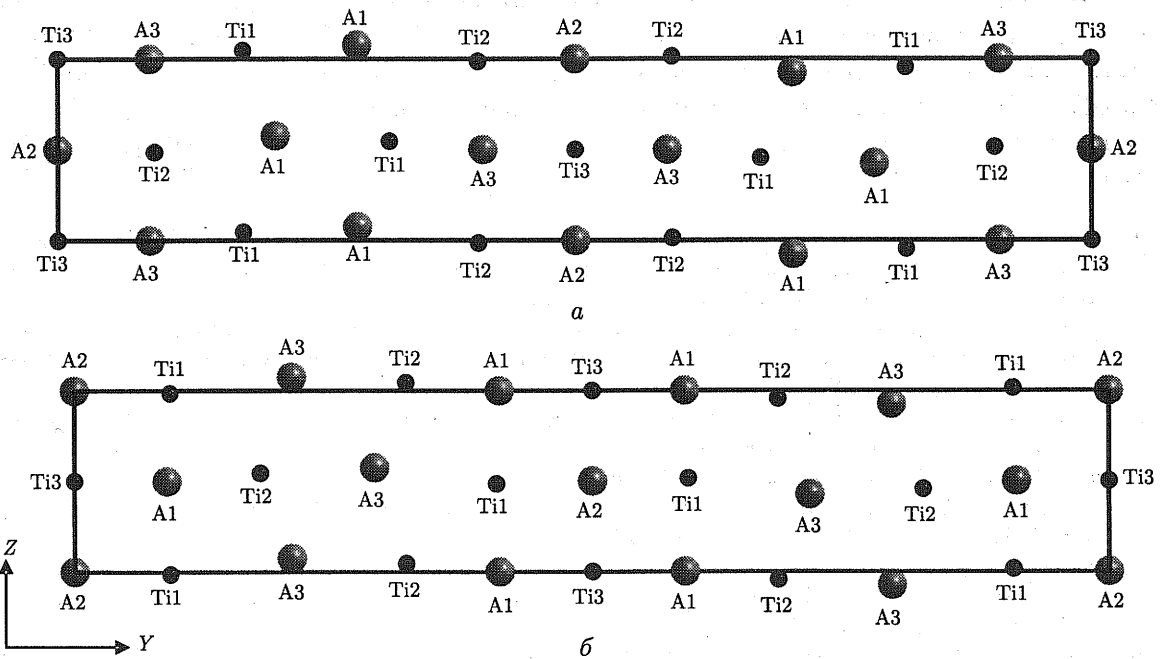


Рис. 3. Проекції кристалічної структури $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ на площину YZ (наведені тільки важкі атоми):

a — пр. гр. $P2nn$ ($A1 - 0,12\text{Ca} + 0,58\text{La} + 0,30\text{Dy}$, $A2 - 0,25\text{Ca} + 0,75\text{La}$, $A3 - 0,23\text{Ca} + 0,77\text{La}$); b — пр. гр. $Pmnn$ ($A1 - 0,27\text{Ca} + 0,73\text{La}$, $A2 - 0,20\text{Ca} + 0,80\text{La}$, $A3 - 0,13\text{Ca} + 0,58\text{La} + 0,29\text{Dy}$)

Характер розподілу катіонів кальцію і рідкісноземельних елементів (РЗЕ) у ШПС фаз $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ такий самий, як у $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ і має частково впорядкований характер з переважним розміщенням катіонів РЗЕ у зовнішніх шарах перовскітоподібного блока (див. табл. 2; рис. 3).

Найбільш цікавим виявився характер локалізації атомів Gd , Dy та La у межах п'ятишарового перовскітоподібного блока ШПС $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (див. табл. 2,

3; рис. 3). Як видно з наведених даних, навіть при ступенях заміщення атомів лантану в $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, наближених до максимально можливого, атоми Gd, Dy розташовуються лише у зовнішніх поліедрів $\text{A}(3)\text{O}_{10}$ на границях перовскітоподібних блоків, які задіяні у “зшивці” блоків між собою через зв’язки $-\text{O}-\text{A}(3)-\text{O}-$.

У той же час, зіставлення характеру розподілу атомів Ln, довжин міжблочних відстаней $\text{A}(3)-\text{O}$ і ступеня деформації (Δ) поліедрів AO_n у ШПС $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (див. табл. 3) показало, що входження атомів Ln (Ln – Gd, Dy) у ШПС $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ приводить до значного зростання довжин міжблочних зв’язків $-\text{O}-\text{A}(3)-\text{O}-$ і ступеня деформації зовнішньоблочних поліедрів $\text{A}(3)\text{O}_n$.

Одержані експериментальні дані дають підстави для висновку, що основними чинниками руйнування ШПС при ізовалентному заміщенні атомів лантану в $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ на менші за розмірами атоми інших РЗЕ (Gd, Dy) є зменшення міцності зв’язування перовскітоподібних блоків між собою внаслідок збільшення довжин міжблочних відстаней $\text{A}(3)-\text{O}$, а також збільшення напруженості (ступеня деформації поліедрів AO_n) на міжблочних границях ШПС внаслідок невідповідності розмірів атомів РЗЕ (Gd, Dy) розмірам міжблочних пустот ШПС $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$.

Таким чином, результати досліджень умов ізоморфних заміщень у ШПС $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та особливостей будови ШПС фаз $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ показали існування взаємозв’язку між характером локалізації атомів РЗЕ та межами ізоморфного заміщення в ШПС $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та дозволили вперше з’ясувати основні риси механізму дії розмірного фактора при ізовалентному заміщенні атомів типу А в ШПС сполук сімейства $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$.

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 // *Progr. in Solid State Chem.* – 2001. – **29**, No 1. – P. 1–70.
2. *Марків В. Я., Белявіна Н. М.* Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. Другої міжнар. конф. “Конструкційні та функціональні матеріали”. КФМ’97. – Львів, 1997. – С. 260–261.
3. *Леонов А. П., Стефанович С. Ю.* Развитие метода ГВГ для выявления и изучения нецентросимметричных фаз на поликристаллических образцах // *Получение и применение сегнетоматериалов в народном хозяйстве.* – Москва: Изд-во МДНТП, 1984. – С. 21–36.
4. *Титов Ю. О., Белявіна Н. М., Марків В. Я. та ін.* Кристалічна структура $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}}-\text{Ca}, \text{Sr}$) // *Доп. НАН України.* – 2004. – № 10. – С. 147–152.
5. *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.
6. *Сыч А. М., Максакова Р. В., Дидух И. Р., Титов Ю. А.* Оксидные фазы $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ со слоистой перовскитоподобной структурой // *Журн. неорганической химии.* – 1988. – **33**, № 7. – С. 1819–1823.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 03.03.2005