

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

ЧУМАК ВОЛОДИМИР ВАЛЕНТИНОВИЧ

УДК 546.882'824'72'681'651'42'41 + 548.312.3

**ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ, БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ  
П'ЯТИШАРОВИХ ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ СПОЛУК ТА  
ІЗОМОРФНОЗАМІЩЕНИХ ФАЗ ТИПУ  $A_5B_5O_{17}$**

02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Науковий керівник  
Тітов Юрій Олександрович  
доктор хімічних наук,  
старший науковий співробітник

Київ – 2007

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ .....	11
1.1. Загальна характеристика сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з ШПС .....	11
1.2. Методи синтезу та механізми утворення сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з ШПС .....	15
1.3. Будова сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з ШПС .....	18
1.4. Ізоморфізм сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з ШПС .....	23
1.5. Властивості шаруватих перовскітоподібних сполук та фаз типу $A_nB_nO_{3n+2}$ .....	29
1.5.1. Фотокаталітичні властивості .....	29
1.5.2. Люмінесцентні властивості .....	31
1.5.2. Електретні власивості .....	34
Короткі висновки .....	37
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАСТОСОВАНИХ МЕТОДИК СИНТЕЗУ ТА ОСНОВНИХ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	38
2.1. Основні методи синтезу сполук та фаз типу $A_5B_5O_{17}$ з ШПС.....	38
2.2. Основні методи дослідження.....	40
РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМІВ СИНТЕЗУ П'ЯТИШАРОВИХ ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ СПЛУК ТА ФАЗ ТИПУ $A_5B_5O_{17}$ ІЗ СУМІСНООСАДЖЕНИХ КОМПОНЕНТІВ .....	45
3.1. Механізми утворення індивідуальних п`ятишарових сполук типу $A_5B_5O_{17}$ .....	45
3.1.1. Особливості утворення індивідуальних п`ятишарових сполук типу $A_5B_5O_{17}$ із сумісноосаджених гідроксикарбонатів .....	46
3.1.2. Особливості утворення індивідуальних п`ятишарових сполук типу $A_5B_5O_{17}$ із сумісноосаджених гідроксиоксалатів .....	51
3.1.3. Особливості утворення індивідуальних п`ятишарових сполук та фаз типу $A_5B_5O_{17}$ із сумісноосаджених гідроксидів .....	55
3.2. Особливості утворення твердих розчинів у системах за участю п`ятишарових сполук типу $A_5B_5O_{17}$ .....	57
3.2.1. Система $Ca_5TiNb_4O_{17}$ - $Sr_5TiNb_4O_{17}$ .....	58
3.2.2. Системи $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$ – $La_5Ti_4FeO_{17}$ ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) .....	61
Короткі висновки .....	67

РОЗДІЛ 4. ІЗОМОРФНЕ ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ В П'ЯТИШАРОВІЙ ШПС СПОЛУК ТИПУ $A_5B_5O_{17}$ .....	69
4.1. Умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в ШПС $A_5B_5O_{17}$ .....	69
4.1.1. Умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в ШПС $CaLn_4Ti_5O_{17}$ по типу $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ( $Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$ ) .....	69
4.1.2. Умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в ШПС $SrLn_4Ti_5O_{17}$ по типу $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ( $Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$ ) .....	72
4.1.3. Умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в ШПС $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ по типу $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ ( $Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$ ) .....	75
4.2. Умови ізовалентного заміщення атомів лужноземельних металів в ШПС $A_5B_5O_{17}$ .....	78
4.2.1. Ізовалентне заміщення атомів лужноземельних металів в ШПС $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ по типу $Ca_{1-x}Sr_xLn_4Ti_5O_{17}$ ( $Ln = La, Pr, Nd$ ) .....	78
4.2.2. Ізовалентне заміщення атомів лужноземельних металів в ШПС $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ по типу $A^{II}_{1-x}Ba_xLn_4Ti_5O_{17}$ ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$ ) .....	79
4.2.3. Умови ізовалентного заміщення атомів лужноземельних металів в ШПС $A^{II}_5TiNb_4O_{17}$ ( $A^{II} = Ca, Sr$ ).....	81
4.3. Умови подвійного заміщення лужноземельного металу та атомів титану в ШПС $A^{II}Ln_5Ti_5O_{17}$ ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$ ) по типу $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ .....	83
4.4. Поліморфні перетворення в умовах високого тиску .....	85
4.5. Загальні особливості ізоморфізму в п'ятишарових сполуках $A_5B_5O_{17}$ .....	87
4.6. Кристалохімічні критерії існування сполук і фаз типу $A_5B_5O_{17}$ та взаємозв'язок між деформацією їх структури та межею існування п'ятишарової ШПС .....	89
Короткі висновки .....	98
РОЗДІЛ 5. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА І ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКИ СКЛАД - ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ П'ЯТИШАРОВИХ СПОЛУК ТА ФАЗ ТИПУ $A_5B_5O_{17}$ .....	99
5.1. Кристалічна структура $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$ ) .....	99
5.2. Кристалічна структура $CaLa_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ( $Ln^I = Gd, Dy$ ) .....	106
5.3. Кристалічна структура $Ln_5Ti_4B^{III}O_{17}$ ( $Ln = La, Pr, Nd, B^{III} = Fe, Ga$ ) .....	110

5.4. Кристалічна структура $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ ( $x = 0 - 4$ ) .....	117
5.5. Особливості локалізації катіонів у В - позиціях п`ятишарових сполук .....	121
Короткі висновки .....	124
РОЗДІЛ 6. ВЛАСТИВОСТІ П`ЯТИШАРОВИХ СПОЛУК ТА ФАЗ ТИПУ $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ .....	126
6.1. Електретний ефект в оксидній кераміці $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ із ШПС .....	126
6.2 Фотокаталітичні властивості сполук типу $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ із п`ятишаровою ШПС .....	131
6.3. Люмінесцентні властивості сполук і фаз типу $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ із п`ятишаровою ШПС .....	136
ВИСНОВКИ .....	142
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	144
ДОДАТОК .....	163



## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ШПС	Шарувата перовскітоподібна структура
СОГ	Сумісноосаджені гідроксиди
СОК	Сумісноосаджені компоненти
СОГК	Сумісноосаджені гідроксокарбонати
МВТ	Модифікація високого тиску
РМ	Ромбічна модифікація
ММ	Моноклінна модифікація
ПХ	Пірохлор
ПС	Перовскіт
Пр.гр.	Просторова група
$R_w, R_{IO}$	Фактори недостовірності
$d_{\text{рентг}}$	Рентгенографічна густина
РФА	Рентгенофазовий аналіз
КЧ	Координаційне число
$I_{2\omega}$	Інтенсивність сигналу генерації другої гармоніки лазерного випромінювання
ГДГ	Генерація другої гармоніки
$P_s$	Спонтанна поляризація
$V_{So}$	Початковий поверхневий потенціал зовнішнього поля
$V_S$	Поверхневий потенціал зовнішнього поля

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Стрімкий розвиток новітніх технологій потребує створення нових неорганічних термостійких, хімічно інертних функціональних матеріалів, які б володіли електрофізичними, каталітичними, оптичними та іншими важливими властивостями, мали низьку собівартість та просту енергозберігаючу технологію отримання.

Все більш важливе значення у сучасній техніці набувають матеріали на основі оксидних сполук та ізоморфнозаміщених фаз із шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС). Широкий та всебічний інтерес до оксидних сполук з ШПС обумовлений тим, що представники цього типу структури мають найвищі значення електрофізичних характеристик, зокрема температур Кюрі, температур переходу в надпровідний стан, тощо.

Наявність у більшості досліджених оксидних сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  із ШПС комплексу сегнето-, п'єзоелектричних, електрооптичних та нелінійно-оптичних властивостей дозволяє вважати це сімейство шаруватих сполук одними із найбільш перспективних поліфункціональних матеріалів сучасної техніки.

На сьогодні досить повно досліджені лише найпростіші тонкоблочні сполуки і фази типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  із ШПС, перовскітоподібні блоки яких містять не більше чотирьох ( $n \leq 4$ ) шарів з'єднаних вершинами октаедрів  $BO_6$ . Недостатня дослідженість товстоблочних ( $n \geq 5$ ) представників сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  із ШПС, як і нечисленність ізоморфнозаміщених фаз на їх основі, обумовлені, в першу чергу, труднощами їх одержання при застосуванні традиційної керамічної технології синтезу (зокрема, необхідністю довготривалої термообробки при  $T > 1670$  K), яка не забезпечувала однорідність зразків і відтворюваність властивостей одержуваних матеріалів. Хімічні методи синтезу позбавлені цих недоліків, однак механізми синтезу товстоблочних сполук та фаз типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  із ШПС за їх допомогою досліджені лише для незначного числа об'єктів.

Створення та застосування нових функціональних матеріалів на основі товстоблочних сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  суттєво ускладнено також обмеженістю даних щодо будови їх ШПС, що обумовлює випадковий характер установлених для них зв'язків склад – будова – властивість.

Тому вирішення задач пов'язаних із визначенням закономірностей утворення п'ятишарових сполук і фаз типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  ( $A_5B_5O_{17}$ ), одержанням на їх основі ізоморфнозаміщених твердих розчинів та виявленням для них взаємозв'язків склад – будова – властивість є безумовно актуальним як з наукової, так і практичної точок зору.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота безпосередньо пов'язана з виконанням науково-дослідних робіт, що проводилися на кафедрі неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка: “Оксидні матеріали з особливими електрофізичними властивостями”, номер держреєстрації 0198U007829 (2001 – 2005 рр.) і “Вплив складу, структури та методів одержання на властивості оксидних керамічних та монокристалічних матеріалів”, номер держреєстрації 0106U005892 (2006 – 2007 рр.).

#### **Мета і задачі дослідження:**

**Мета роботи** – вивчення процесів утворення із систем сумісноосаджених компонентів, встановлення умов ізоморфних заміщень і визначення кристалічної будови п'ятишарових перовскітоподібних сполук та фаз типу  $A_5B_5O_{17}$ , виявлення зв'язків між складом та будовою їх ШПС, а також дослідження їх деяких властивостей.

#### **Основні задачі дослідження:**

1. Установити закономірності утворення кристалічних п'ятишарових сполук і ізоморфнозаміщених фаз типу  $A_5B_5O_{17}$  із систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів, гідроксиоксалатів та гідроксидів.
2. Визначити умови та встановити границі різних типів ізоморфних заміщень атомів у п'ятишаровій перовскітоподібній структурі сполук типу  $A_5B_5O_{17}$ , виявити фактори, які визначають границю морфотропного переходу ШПС.
3. Визначити структуру сполук і ізоморфнозаміщених фаз типу  $A_5B_5O_{17}$ , встановити взаємозв'язки склад – особливості будови ШПС та закономірності локалізації атомів по А – і В – позиціям ШПС.
4. Встановити критерії реалізації п'ятишарових перовскітоподібних сполук та ізоморфнозаміщених фаз типу  $A_5B_5O_{17}$ .

5. Дослідити електретні, каталітичні та люмінесцентні властивості п'ятишарових сполук і ізоморфнозаміщених фаз типу  $A_5B_5O_{17}$  та встановити можливість їх практичного використання.

**Об'єкти дослідження** - п'ятишарові перовскітоподібні сполуки та ізоморфнозаміщені фази типу  $A_5B_5O_{17}$  ( $A = Ca, Sr, Ba, La - Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$ ,  $B = Ti, Nb, Ga, Fe$ ) та матеріали на їх основі.

**Предмет експериментального дослідження** - процеси фазоутворення при термообробці систем сумісноосаджених компонентів, різні типи ізоморфних заміщень у ШПС сполук типу  $A_5B_5O_{17}$ , будова п'ятишарових перовскітоподібних сполук із ізоморфнозаміщених фаз, електретні, люмінесцентні та фотокаталітичні властивості одержаних матеріалів.

**Методи дослідження.** Методи рентгенівської порошкової дифракції (рентгенофазовий аналіз, метод Рітвельда), методи диференціальної термогравіметрії, ІЧ спектроскопія, обробка матеріалів в умовах високих тисків і температури. При дослідженні властивостей одержаних матеріалів визначались фізико-механічні параметри кераміки, застосовано методи створення та виміру характеристик електретного стану (термополяризація, визначення стійкості електретних характеристик в умовах підвищеної вологості та у часі), методи дослідження спектрально-люмінесцентних та оптичних властивостей.

**Наукова новизна одержаних результатів.**

- Установлено закономірності утворення індивідуальних п'ятишарових сполук і ізоморфнозаміщених фаз типу  $A_5B_5O_{17}$  з ШПС із систем сумісноосаджених компонентів (гідроксикарбонатів, гідроксиоксалатів та гідроксидів). Визначені способи формування п'ятишарової ШПС сполук  $A_5B_5O_{17}$  із проміжних кристалічних продуктів. Виявлено залежності механізму синтезу індивідуальних сполук  $A_5B_5O_{17}$  від хімічної природи осаджувача та механізму синтезу п'ятишарових твердих розчинів від їх хімічного складу.
- Визначено умови різних типів ізоморфних заміщень атомів у п'ятишаровій структурі сполук  $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ ,  $A^{II}_5TiNb_4O_{17}$ ,  $Ln_5Ti_4FeO_{17}$  та встановлені області існування п'ятишарових твердих розчинів в 54 системах типу  $A^{II}Ln_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ,

$\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ,  $\text{A}^{\text{II}}_{1-x}\text{Ln}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Yb}$ ).

- Показано наявність зв'язку між характером і ступенем деформації п'ятишарової структури фаз  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Yb}$ ) та місцезоташуванням границі її морфотропного переходу.
- Установлено кристалохімічні критерії реалізації п'ятишарових перовскітоподібних сполук і ізоморфнозаміщених фаз типу  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ , які враховують геометричний фактор, а також характер хімічних зв'язків у кристалах.
- Визначено структуру 12 п'ятишарових сполук та 6 ізоморфнозаміщених фаз загального складу  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ . Встановлено взаємозв'язки склад – особливості будови ШПС та виявлені фактори, які визначають закономірності локалізації атомів у ШПС сполук типу  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ .
- На прикладі фаз типу  $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$ ) встановлено характер змін, які відбуваються у п'ятишаровій ШПС твердих розчинів типу  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$  при наближенні їх складу до границі морфотропного переходу.
- Установлено можливість створення в п'ятишарових перовскітоподібних сполуках типу  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$  стійкої залишкової поляризації.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

- Визначені основні параметри режимів синтезу полікристалічних п'ятишарових сполук та ізоморфнозаміщених фаз типу  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$  з ШПС із систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів, гідроксиоксалатів та гідроксидів.
- Створено керамічний електретний матеріал на основі п'ятишарового  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  з високою стабільністю поверхневого потенціалу зовнішнього електричного поля у часі та в умовах підвищеної вологості оточуючого середовища.
- Показано перспективність використання п'ятишарових перовскітоподібних сполук типу  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$  в якості люмінофорів червоного світіння та фотокаталізаторів процесу фотолізу органічних забруднень води.

**Особистий внесок здобувача.** Здобувачем особисто виконано експериментальні роботи, оброблені та проаналізовані результати дослідження, зроблено попередні висновки. Постановка задач, вибір напрямку досліджень, а також обговорення

висновків проведено спільно з науковим керівником д.х.н., старшим науковим співробітником Тітовим Ю.О. та членом-кореспондентом НАН України, д.х.н., професором Слободяником М.С. Рентгеноструктурні дослідження (зйомка порошкових дифракційних спектрів, уточнення структурних моделей) п'ятишарових сполук та ізоморфнозміщених фаз проводилися на кафедрі фізики металів Київського національного університету імені Тараса Шевченка спільно з к.ф.-м.н., ст.н.с. Белявіною Н.М. та к.х.н., доц. Марківим В.Я. Люмінесцентні та нелінійно-оптичні характеристики п'ятишарових сполук вивчались за сприяння д.ф.-м. наук Неділька С.Г. та к.ф.-м.н., доц. Ящука В.П. на фізичному факультеті нашого університету. Виміри електретних характеристик досліджуваних зразків виконував провідний інженер, що проводить НТР Кузьмін Р.М. Обробка зразків в умовах високого тиску проводилася в інституті надтвердих матеріалів імені В.Н.Бакуля за участю к.н., н.с. Стратійчука Д.А. Оцінка фотокаталітичної активності досліджуваних п'ятишарових сполук здійснювалася в інституті хімії поверхні НАН України.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертації доповідались та обговорювались на 11 вітчизняних та міжнародних конференціях: XVI Українська конф. з неорганічної хімії (Ужгород, 2004), V Всеукраїнська конференція студентів і аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2004), VI Всеукраїнська конференція студентів і аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2005), Third joint scientific conference in chemistry Kyiv National Schevchenko University and Paul Sabatier University (Toulouse) (Kyiv 2005), EPS 21st General Conference of the Condensed Matter Division (Dresden, Germany 2006), Международная конференция молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов - 2006" (Москва МГУ 2006), XII-Th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Lviv 2006), VII Всеукраїнська конференція студентів і аспірантів “Сучасні проблеми хімії”(Київ 2006), +++++

**Публікації.** Основні результати дисертації опубліковано в 14 статтях у провідних наукових журналах та 11 тезах доповідей наукових конференцій.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

#### 1.1. Загальна характеристика сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з ШПС

Серед множини неорганічних сполук можна виділити групу кисневооктаедричних сполук, основними елементами структури яких є октаедри  $BX_6$  (В – катіон, Х – аніон), що з'єднані один з одним різними способами. Структура сполук типу перовскіту загального складу  $ABX_3$  тривимірна, утворена з'єднаними вершинами октаедрами  $BX_6$  (рис.1.1), а її реалізація можлива лише при суворому дотриманні відповідних співвідношень між йонними радіусами атомів А і В-позицій [1]. Кристали з структурою перовскіту часто зустрічаються серед оксидів, хлоридів, фторидів, рідше серед гідридів, нітридів, ціанідів, сульфідів. Корисні властивості перовскітів найчастіше властиві таким сполукам  $ABX_3$ , кубічна структура яких тим чи іншим способом деформована (полярні і антиполярні зміщення А – або В – катіонів з їх положення в центрах кубооктаедрів чи октаедрів, повороти октаедрів  $BX_6$ , тощо).

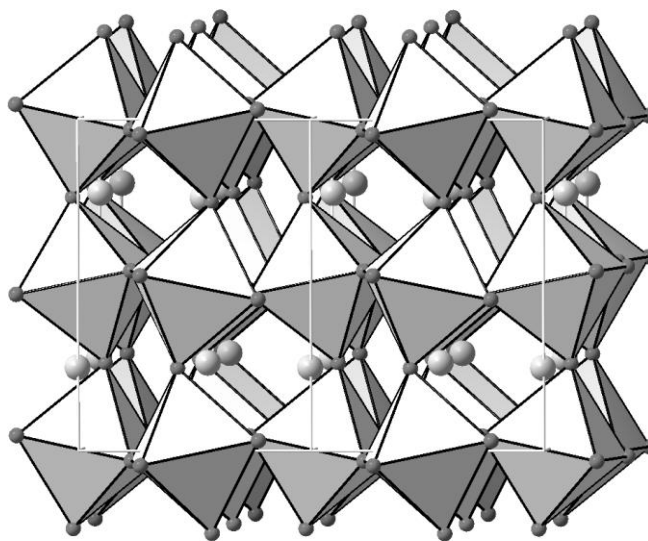


Рис.1.1. Кристалічна структура перовскіту  $CaTiO_3$  [2].

Сполуки, в яких основною структурною одиницею їх кристалічної структури є двовимірні, безпосередньо не зв'язані між собою блоки структури типу перовскіту прийнято відносити до шаруватих перовскітоподібних. Гомологічні ряди (сімейства) шаруватих оксидних сполук досить різноманітні:  $A_nB_nO_{3n+2}$ ,  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ,  $A_nB_nO_{3n+1}$ ,  $A_nB_{n-1}O_{3n}$ ,  $A_{n-1}Bi_2B_nO_{3n+3}$ ,  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  [3-7] ( $n$  – число шарів октаедрів  $BO_6$  у перовскітоподібному блоці), але основною структурною одиницею їх усіх є

перовскітоподібний блок. Широкий спектр цінних властивостей а саме: оптичні, магнітні, сегнетоелектричні, каталітичні, гігантський магнітний опір робить їх цікавими для фізики твердого тіла і вказує на перспективність їх практичного використання.

Кристалографічний генезис сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  можна представити як розсікання (рис.1.2) тривимірної перовскітної решітки площинами (011) на двовимірні перовскітоподібні блоки  $[(A_nB_nO_{3n}^{4+})]_{\infty}$  товщиною в  $n$  шарів октаедрів  $BO_6$ , зсув сусідніх блоків вздовж осі  $X$  на половину ребра перовскітового кубу з введенням між ними додаткового шару з атомів кисню  $[(O_2)^{4-}]_{\infty}$ .

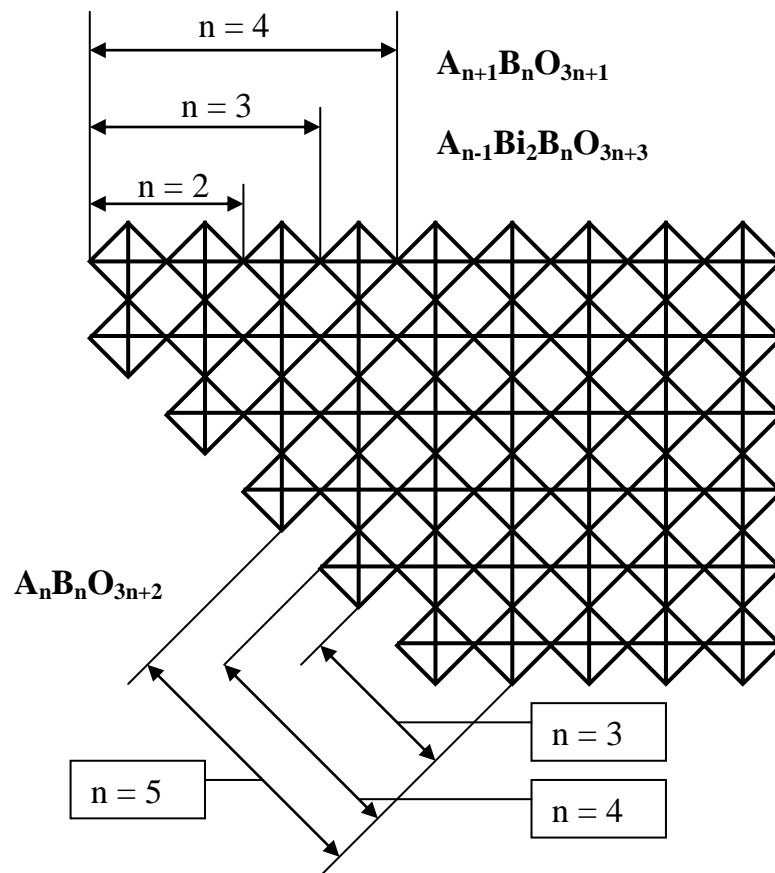


Рис.1.2. Орієнтація перовскітоподібних шарів деяких сімейств шаруватих сполук по відношенню до перовскітової ґратки.

Відповідно, ШПС представників сімейства  $A_nB_nO_{3n+2}$  утворена двовимірними, нескінченними у двох напрямках блоками структури типу перовскіту товщиною в  $n$  шарів з'єднаних вершинами деформованих октаедрів  $BO_6$  (рис.1.3). З'єднання блоків





здійснюється за допомогою зміщених до країв блоку атомів типу А через зв'язки – О – А – О – . Координаційне число цих атомів за даними різних авторів може становити від 7 до 11, в той час як решта атомів типу А, які розташовані у кубооктаедричних пустотах усередині блоку, має координаційне число 12 [5, 8 - 13].

На сьогодні відомі представники сімейства сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  в ШПС яких впорядковано чергуються однотовщинні перовскітоподібні блоки з числом шарів октаедрів  $BO_6$  ( $n$ ) рівним 2 - (ромбічні  $LnTaO_4$  ( $Ln = La - Pr$ ) [10], MBT  $LaNbO_4$  (структурний тип  $BaMnF_4$ ) [14] та моноклинні модифікації  $LaTaO_4$ ,  $CeTaO_4$ ,  $PrTaO_4$  [8], MBT  $NdTaO_4$  [15], а також триклинні  $\beta$  - модифікації  $BiNbO_4$  та  $BiTaO_4$  [8, 9, 17, 18]), з  $n = 3$  - ( $Sr_2LaTa_3O_{11}$ ,  $Sr_2PrTa_3O_{11}$  і  $Sr_2NdTa_3O_{11}$  [19]), з  $n = 4$  - ( $Ln_4Ti_4O_{14}$  ( $Ln = La - Nd$ ),  $Ca_4Nb_4O_{14}$ ,  $Sr_4Nb_4O_{14}$ ,  $Sr_4Ta_4O_{14}$  [5], а також поліморфні модифікація високого тиску (MBT)  $Ln_4Ti_4O_{14}$  ( $Ln = Sm - Gd$ ) [20]), з  $n = 5$  - ( $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La - Nd$ ) [21-27],  $CdNd_4Ti_5O_{17}$  [24],  $NaCa_4Nb_5O_{17}$  [28],  $PbLa_4Ti_5O_{17}$  [29],  $Ca_5Nb_4TiO_{17}$ ,  $Sr_5Nb_4TiO_{17}$  [13, 25, 26, 29, 30],  $Nd_5Ti_5O_{17}$  ( $n = 5$ ) [33]) та з  $n = 6$  - ( $Ca_2Ln_4Ti_6O_{20}$  ( $Ln = La - Nd$ ) [12, 23-27],  $Cd_2Nd_4Ti_6O_{20}$  [24],  $Pb_2La_4Ti_6O_{20}$  [29],  $Ca_6Nb_4Ti_2O_{20}$ ,  $Sr_6Nb_4Ti_2O_{20}$  [13, 25-27, 30, 31],  $Na_2Ca_4Nb_6O_{20}$  [32],  $Nd_6Ti_6O_{20}$  ( $n = 6$ ) [33]). Існування представників гомологічного ряду сполук  $A_nB_nO_{3n+2}$  з ШПС з  $n = 7$  [13, 23] вимагає додаткової перевірки, оскільки спроби їх синтезувати призвели до утворення неоднотазних зразків. Крім однотовщинних сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  з ШПС відомі також гетероблочні сполуки цього типу з  $4 < n < 5$  в ШПС в яких упорядковано чергуються різнотовщинні чотири- і п'ятишарові блоки октаедрів  $BO_6$  [23 – 26], та сполуки в ШПС яких послідовно чергуються чотири- та двошарові перовскітоподібні блоки октаедрів  $BO_6$ , а також фази до складу гетероблоків яких входить один чотиришаровий і декілька (2, 3, 5) двошарових блоків октаедрів  $BO_6$  [34-37].

При збільшенні числа шарів  $n$  октаедрів  $BO_6$  в ШПС сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  величини періодів  $a$  і  $c$  їх елементарних комірок практично не змінюються, зростає лише величина періоду  $b$ . Проведений в [38] аналіз співвідношень між величиною періоду елементарної комірки вихідного кубічного перовскіту  $a_{pc}$  та величинами періодів  $b$  різнотовщинних представників сімейства сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  показав, що останні відрізняються між собою на величину  $\Delta n a_{pc} \sqrt{2}$  ( $\Delta n$  – різниця числа шарів перовскітоподібних блоків). Оскільки в ідеальній ШПС  $a = a_{pc}$ , а  $c = a_{pc} \sqrt{2}$ , то індекси

площин типу  $hkl$  у різнотовщинних ШПС сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  зв'язані між собою слідуєчими матрицями перетворення індексів:

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \Delta n \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \text{- при збільшенні числа шарів} \quad \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\Delta n \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \text{і} \quad \text{- при зменшенні числа шарів.}$$

Для багатьох сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  можливі як ромбічна так і моноклинна установки кристалів, які взаємозамінні [5] (рис. 1.4), а періоди елементарних комірок цих установок зв'язані наступними співвідношеннями:  $a_p = c_m/2$ ,  $b_p = 2b_m \sin \gamma$ ,  $c_p = c_m$ . За даними авторів [24, 30, 39, 40] деякі дво- ( $LaTaO_4$ ) чотири- ( $La_4Ti_4O_{14}$ ) і п'ятишарові сполуки ( $CaPr_4Ti_5O_7$ ,  $SrPr_4Ti_5O_7$ ) мають як моноклинну, так і ромбічну модифікації, між якими можливий поліморфний перехід.

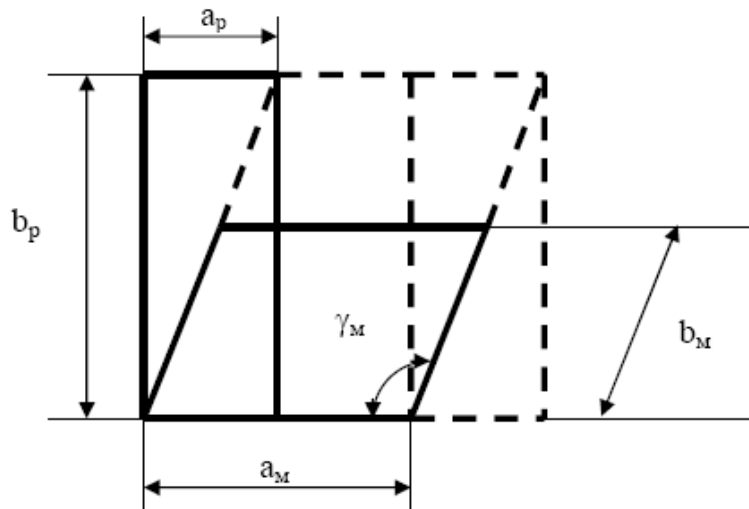


Рис.1.4. Взаємозв'язок моноклинної та ромбічної установок сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  з ШПС.

## 1.2. Методи синтезу та механізми утворення сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з ШПС

Отримання однофазних стехіометричних сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  з ШПС представляє собою доволі складне завдання. Це обумовлено рядом причин, зокрема складністю будови їх ШПС, утворення якої відбувається ступінчасто.

На сьогодні найбільш поширеним методом синтезу сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  і зокрема їх п'ятишарових представників  $A_5B_5O_{17}$  із ШПС є твердофазний синтез. За керамічною технологією у якості вихідних компонентів використовують оксиди, рідше термічно нестійкі солі (карбонати, оксалати, нітрати і т.д.). В залежності від складу,

величини поверхні реагентів, розміру їх зерен, умов механічної обробки і перемішування використовують різні режими термообробки. Як правило прожарювання зразків проводять у 2-3 стадії із проміжною гомогенізацією через кожні 10-20 годин відпалювання [41-70]. Одним із найбільш суттєвих недоліків твердофазного синтезу є необхідність використання високих температур (не нижче 1370 К, а як правило 1570 – 1670 К) впродовж досить тривалого часу (десятки і більше годин). Крім того, керамічний метод не забезпечує достатньої гомогенності кінцевого продукту синтезу, що суттєво знижує відтворюваність його характеристик. Дещо кращу гомогенність дає застосування методу розкладу азотнокислих солей, однак і він потребує застосування високих температур і тривалої термообробки.

Значно більш перспективним методом отримання оксидних перовскітоподібних матеріалів є метод хімічного синтезу, основним принципом якого є гомогенізація реагентів на молекулярному (іонному рівні) в розчині з наступним перетворенням отриманого розчину у суміш твердих прекурсорів, у яких степінь однорідності реагентів, близька до їх однорідності в розчині. В більшості випадків, для отримання прекурсорів (із відповідним співвідношенням катіонів) застосовують такий хімічний метод, як метод сумісного осадження компонентів (СОК) [71, 72]. Повнота процесу осадження сильно залежить від рН розчину, концентрації та багатьох інших факторів, які треба узгоджувати для компонентів із різною хімічною природою. Застосування методу СОК може істотно знизити (у порівнянні із твердофазним керамічним синтезом) температури синтезу та дозволяє отримати після термообробки кристалітів розміром 0,1 - 1 мкм. В той же час, поряд з широкою розповсюдженістю, економічністю та перспективністю застосування методу СОК, особливості механізмів протікання енергозберігаючого хімічного бездифузійного синтезу відомих індивідуальних сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  досліджені менше ніж для п'ятої їх частини [73 – 81], що недостатньо для встановлення закономірностей хімічного синтезу цього сімейства сполук.

Зокрема, в роботах [82,83] показано, що при низькотемпературному (1170 – 1470 К) хімічному методі синтезу двошарового  $LaTaO_4$  (із СОГ) утворення ромбічної модифікації (РМ)  $LaTaO_4$  відбувається поступово за одностадійним бездифузійним механізмом з наступною її “вибуховою” кристалізацією.

Механізм формування шаруватої перовскітоподібної структури  $\text{PrTaO}_4$  [84] із систем СОГ включає додаткову стадію твердофазної гетерогенної взаємодії проміжних продуктів кристалізації СОГ празеодиму та танталу. Поява перших відбиттів  $\text{PrTaO}_4$  фіксується після термообробки продуктів кристалізації шихти СОГ при 1370 К. Наступне підвищення температури прожарювання до 1470 К призводить до одержання однофазної моноклінної модифікації  $\text{PrTaO}_4$ .

Механізм кристалізації СОГ у системі  $\text{LaTaO}_4 - \text{PrTaO}_4$  має неоднотипний характер. Автори [84] вказують на одностадійний бездифузійний механізм утворення із СОГ фаз  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{TaO}_4$  ( $0 \leq x < 0,5$ ) із структурами як РМ, так і ММ  $\text{LaTaO}_4$  з наступною їх кристалізацією по вибуховому механізму, а зміну структурного типу утворюваного з СОГ кристалічного  $\text{LnTaO}_4$  з ШПС, яка має місце при переході від РМ  $\text{LaTaO}_4$  до ММ  $\text{PrTaO}_4$ , не пов'язують зі зміною стадійності механізму їх утворення. Послідовність утворення фаз  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{TaO}_4$  з  $0,5 \leq x \leq 1$  із продуктів кристалізації СОГ, в цілому, подібна до  $\text{PrTaO}_4$  і включає стадію твердофазної гетерогенної взаємодії проміжних (Х-фаз) продуктів кристалізації СОГ, кінцевим продуктом якої є фази  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{TaO}_4$  з структурою типу ММ  $\text{LaTaO}_4$ .

Робота [85] присвячена дослідженню особливостей процесів фазоутворення в системі полярна РМ  $\text{LaTaO}_4$  – антисегнетоелектрик  $\text{LaNbO}_4$  із структурою типу М – фергюсоніту [86, 87]. Встановлені авторами концентраційні і температурні границі областей існування фаз із структурами типу  $\text{BaMnF}_4$  і фергюсоніту вказують на одностадійний бездифузійний механізм утворення із СОГ фаз  $\text{LaTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$  з наступною їх кристалізацією по „вибуховому” механізму.

Механізм утворення єдиного тришарового представника сімейства сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  –  $\text{Sr}_2\text{LaTa}_3\text{O}_{11}$  описаний у [19], він включає в себе стадію утворення проміжної чотиришарової фази з дефектною шаруватою структурою, яка поступово перебудовується в тришарову структуру.

Проміжна кристалічна фаза з перовскітним, або перовскітоподібним типом структури утворюється і у випадку реалізації двостадійного механізму синтезу чотиришарових представників сімейства перовскітоподібних сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ . Зокрема, як показано в роботах [13, 23], при одержанні чотиришарових  $\text{Ln}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) та  $\text{Sr}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$  термообробкою гелю алкоксидів відповідних металів відбувається утворення проміжних кристалічних дефектних перовскітних фаз складу

$\text{Ln}_{1-x}\text{TiO}_3$  та  $\text{Sr}_{0,82}\text{NbO}_3$ , на основі яких при подальшому нагріванні поступово формується чотиришарова перовскітоподібна структура цих сполук. Стадія утворення проміжного кристалічного продукту має місце і при формуванні чотиришарового  $\text{Sr}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$  із шихти отриманої методом сумісного осадження гідроксиоксалатів [77].

Слід відзначити, що утворення проміжної сполуки  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  з структурою дефектного перовскіту має місце також і при одностадійному синтезі чотиришарового  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  із СОГ [75]. Але в цьому випадку проміжна сполука є рентгеноаморфною, вище 1070 К розкладається на  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  і  $\text{TiO}_2$ , а первинним кристалічним продуктом термообробки СОГ лантану й титану ( $\text{La} : \text{Ti} = 1 : 1$ ) є  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ , який кристалізується по “вибуховому” механізму при 1100 К.

Літературні ж дані, що до механізмів утворення товстоблочних ( $n > 4$ ) сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ , досить обмежені і стосуються лише трьох сполук, а саме:  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $n=5$ ) та  $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_6\text{O}_{20}$  ( $n=6$ ). Автори [81] зазначають, що процес синтезу як  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  так і  $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ , з систем СОГК, відбувається за двостадійним механізмом, через утворення фази із структурою типу кубічного перовскіту, з якої, при підвищенні температури вище 1470 К, формується чотиришаровий  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ , останній, шляхом дорощування перовскітом  $\text{CaTiO}_3$ , переходить у п'яти- та шестишаровий титанат відповідно. Інший характер, а саме впорядкування вакансій із розбивкою структури перовскіту на п'ятишарові перовскітоподібні блоки має механізм утворення п'ятишарової ШПС сполуки  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  з аморфної системи СОГ, де також має місце кристалізація проміжного первинного кристалічного продукту – фази із структурою типу перовскіту.

### 1.3. Будова сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з ШПС

Структура представників сімейства  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  є похідною від структури перовскіту, вона утворена двовимірними (безкінечними в напрямках осей  $X$  і  $Z$ ) перовскітоподібними блоками. Кожен з блоків складається з  $n$  числа шарів деформованих октаедрів  $\text{BO}_6$ , які з'єднані тільки своїми вершинами. В напрямку осі  $X$  сусідні блоки зміщені один відносно іншого на половину ребра перовскітового кубу і чергуються один з одним. Оскільки зв'язок між октаедрами  $\text{BO}_6$  відсутній, блоки зв'язані між собою за допомогою зв'язків  $-\text{O}-\text{A}-\text{O}-$ .

У двошарових представників цього сімейства  $A_2B_2O_8$  ( $ABO_4$ ) на відміну від три-  $A_3B_3O_{11}$ , чотири-  $A_4B_4O_{14}$  ( $A_2B_2O_7$ ), п'яти-  $A_5B_5O_{17}$  та шестишарових  $A_6B_6O_{20}$  сполук відсутній внутрішній шар октаедрів  $BO_6$ , внаслідок чого всі, без винятку, октаедри мають лише чотири спільних вершини (рис.1.5), а всі атоми типу А мають координаційне число менше 12.

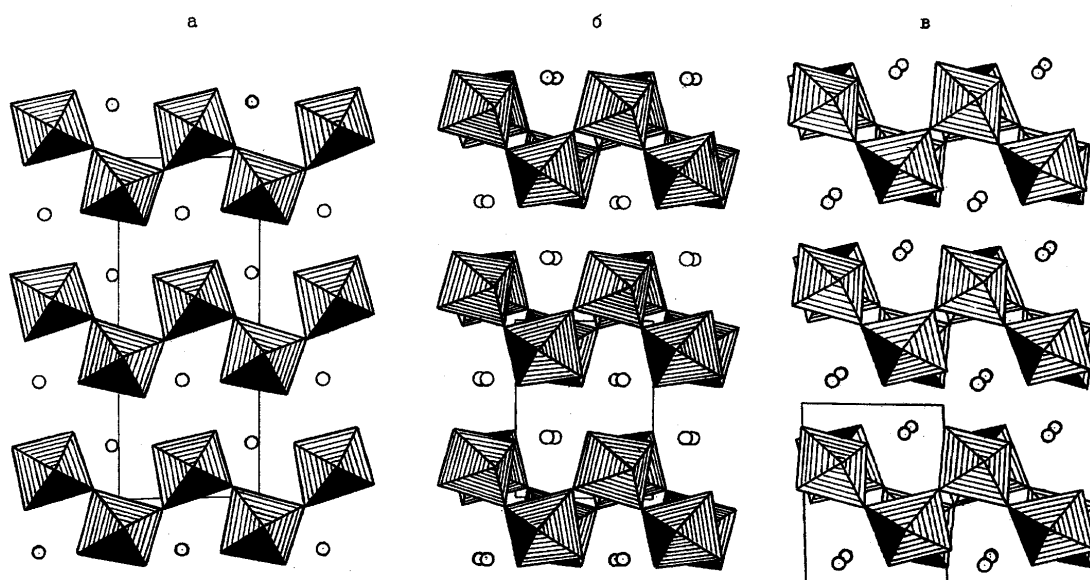


Рис. 1.5. Проекції кристалічної структури РМ  $LaTaO_4$  (573 К)(а) [10], ММ  $LaTaO_4$  (б) [8] та  $\beta$  -  $BiNbO_4$  (с) [8, 9, 17, 18] вздовж осі Х у вигляді поліедрів  $Ta(Nb)O_6$  та атомів La і Bi.

У роботі [19], на прикладі  $Sr_2LaTa_3O_{11}$ , вперше показана можливість утворення тришарової перовскітоподібної структури. Проведене авторами роботи співставлення розрахункових дифракційних спектрів двох структурних моделей (моноблочної з однотипними перовскітоподібними блоками товщиною (n) в три шари октаедрів  $TaO_6$  та гетероблочної, побудованої з перовскітоподібних блоків  $Sr_2Ta_2O_7$  ( $n = 4$ ) і  $LaTaO_4$  ( $n = 2$ ), які послідовно чергуються між собою) з експериментальними даними дозволило їм однозначно зробити вибір на користь моноблочної моделі ШПС  $Sr_2LaTa_3O_{11}$ . Так, ШПС  $Sr_2LaTa_3O_{11}$  утворена двовірними перовскітоподібними блоками товщиною в три шари з'єднаних вершинами деформованих октаедрів  $TaO_6$ , які послідовно чергуються вздовж осі Y і зсунуті один відносно одного в напрямку осі X на половину ребра перовскітового кубу (рис. 1.6). На особливу увагу заслуговує факт встановленого впорядкованого розміщення атомів Sr і La у ШПС  $Sr_2LaTa_3O_{11}$ . Атоми

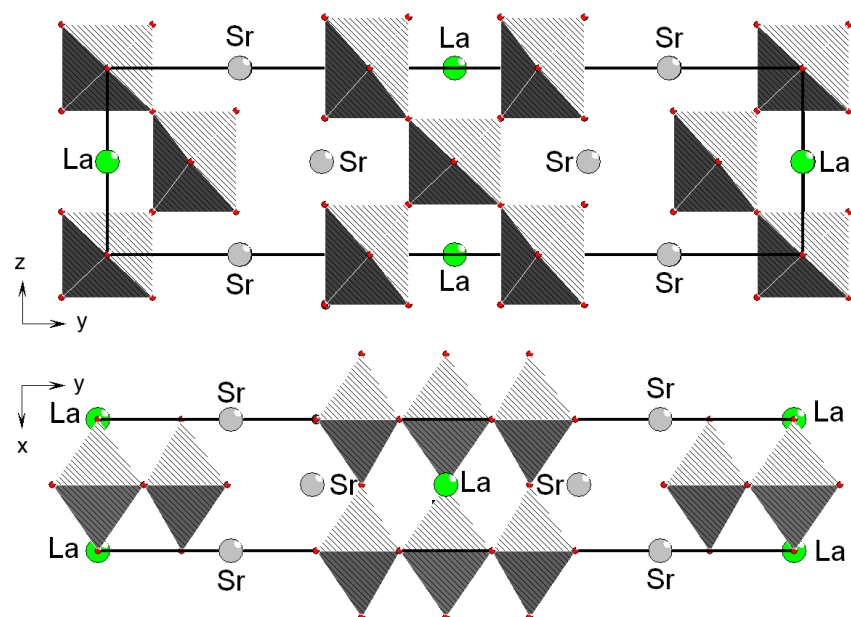


Рис. 1.6. Кристалічна структура  $\text{Sr}_2\text{LaTa}_3\text{O}_{11}$  у вигляді поліедрів  $\text{TaO}_6$  та атомів Sr та La [19].

La розташовані лише в центрі перовскітоподібного блоку, а їх координаційне число дорівнює 12. Необхідність утворення зв'язків  $\text{O} - \text{Sr} - \text{O}$  для зшивання сусідніх перовскітоподібних блоків між собою обумовлює зсув атомів Sr з кубооктаедричних пустот до границі перовскітоподібного блоку.

Серед представників сімейства  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  з ШПС найбільш дослідженими є чотиришарові ( $n = 4$ ) сполуки  $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{14}$  ( $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ), до числа яких входять  $\text{Ln}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ ),  $\text{A}^{\text{II}}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) та  $\text{Sr}_4\text{Ta}_4\text{O}_{14}$  [5], а також поліморфні модифікації високого тиску (MBT)  $\text{Ln}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Gd}$ ), які були одержані авторами [20, 88-95] шляхом обробки під високим тиском їх стабільних модифікацій із структурою типу пірохлору. Кристалічні структури цих сполук складаються з блоків деформованої ґратки перовскіта, які містять чотири зв'язані своїми вершинами октаедри, і мають товщину дещо більшу ніж подвоєна довжина діагоналі одиничного перовскітового кубу. Що ж стосується питання типу сингонії ШПС з  $n = 4$ , то воно до цього часу залишається нез'ясованим. Обидві можливі установки кристалів (моноклинна та ромбічна) цих сполук взаємозамінні між собою [5] (рис. 1.7, 1.8).



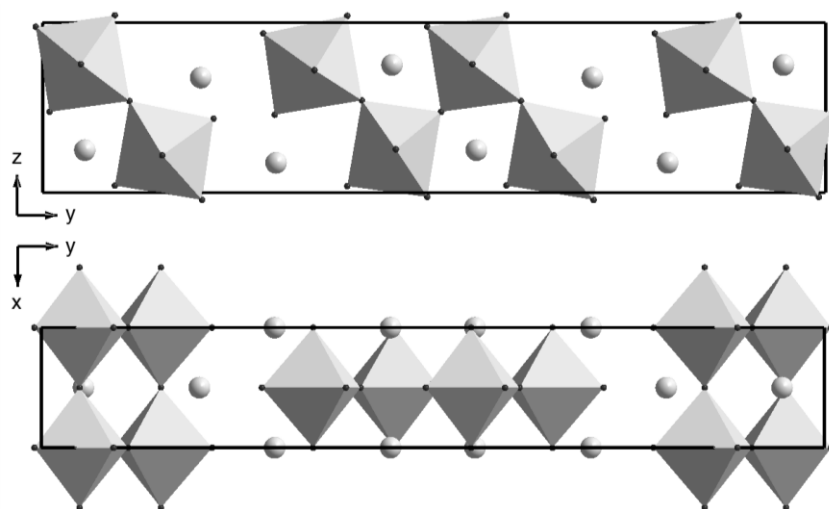


Рис. 1.7. Проекції кристалічної структури РМ  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  на площини YZ і XY у вигляді поліедрів  $\text{TiO}_6$  та атомів La (побудована за даними [96]).

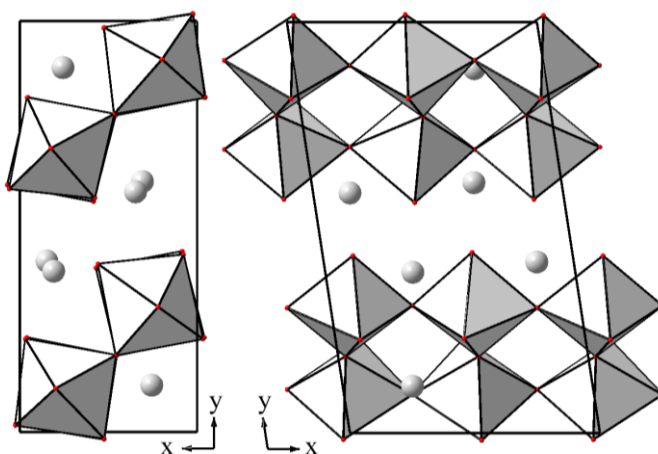


Рис. 1.8. Проекції кристалічної структури ММ  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  на площини YZ і XY у вигляді поліедрів  $\text{TiO}_6$  та атомів La (побудована за даними [96]).

На відміну від детально вивчених тонкоблочних ( $n \leq 4$ ) сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$ , кристалічна структура п'ятишарових представників цього сімейства встановлена лише для чотирьох сполук складу:  $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  [107],  $\text{Sr}_5\text{Nb}_5\text{O}_{17}$  [108, 109],  $\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$  [28] та  $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  [103], що очевидно пов'язано з труднощами обрахунку та уточнення довгоперіодних ( $b > 3,2$  нм) структурних моделей. Аналогічно, як і для чотиришарових сполук із ШПС, орторомбічна і моноклінна установки кристалів для шаруватих перовскітоподібних сполук типу  $A_5B_5O_{17}$  взаємопов'язані між собою (рис.1.4), а в літературі [21,23,25,27,98,99,100,101,103], зустрічаються дані, що до належності кристалічної структури однієї і тієї ж п'ятишарової сполуки як до орторомбічної так і

до моноклінної сингонії. Кристалографічні характеристики п'ятишарових сполук наведено у табл.1.1.

Таблиця 1.1.

Кристалографічні характеристики сполук складу  $A_5B_5O_{17}$  із ШПС.

Сполука	Періоди елементарної комірки, нм				Літературне посилання
	a	b	c	$\gamma, ^\circ$	
$La_5Ti_4GaO_{17}$	0,3897	3,1096	0,5508	90	[24]
$Pr_5Ti_4GaO_{17}$	0,3854	3,120	0,5472	90	[98]
$Nd_5Ti_4GaO_{17}$	0,3822	3,123	0,5423	90	[24]
$La_5Ti_4FeO_{17}$	0,3920	3,126	0,5549	90	[24]
$Pr_5Ti_4FeO_{17}$	0,3850	3,140	0,5461	90	[98]
$La_5Ti_4CrO_{17}$	0,3907	3,122	0,5523	90	[24]
$Pr_5Ti_4CrO_{17}$	0,3864	3,121	0,5427	90	[24]
$Nd_5Ti_4CrO_{17}$	0,3844	3,118	0,5452	90	[24]
$La_5Ti_4AlO_{17}$	0,3899	3,117	0,5512	90	[24]
$Nd_5Ti_4FeO_{17}$	0,3853	3,127	0,5463	90	[24]
$NaCa_4Nb_5O_{17}$	0,385	3,214	0,550	90	[21,23]
$NaSr_4Nb_5O_{17}$	0,3950	3,253	0,5667	90	[98]
$CaLa_4Ti_5O_{17}$	0,778	3,156	0,552	97,1	[21,23]
	0,778	3,157	0,552	97	[25]
$CaPr_4Ti_5O_{17}$	0,3853	3,116	0,5449	90	[98]
$CaNd_4Ti_5O_{17}$	0,768	3,145	0,544	97	[25, 27]
$SrLa_4Ti_5O_{17}$	0,781	3,151	0,553	97,1	[24, 104]
$SrPr_4Ti_5O_{17}$	0,3873	3,132	0,5494	90	[24]
$SrNd_4Ti_5O_{17}$	0,3857	3,132	0,5480	90	[24, 105]
$Ca_5TiNb_4O_{17}$	0,386	3,192	0,547	90	[27, 98, 99]
	0,769	3,233	0,548	96,8	[25]
$Sr_5TiNb_4O_{17}$	0,396	3,260	0,559	90	[30,106]
$Sr_5Nb_5O_{17}$	0,399	3,245	0,567	90	[73]
$La_5Ti_5O_{17}$	0,786	3,150	0,553	97,2	[100, 101]
	0,3982	3,1466	0,5532	90	[103]
$Nd_5Ti_5O_{17}$	0,780	3,160	0,550	96,5	[102]
$CdNd_4Ti_5O_{17}$	0,3841	3,158	0,5448	90	[24]
$PbLa_4Ti_5O_{17}$	0,3913	3,131	0,5547	90	[29]
$Nd_5Mg_{0,5}Ti_{4,5}O_{17}$	0,3850	3,127	0,5463	90	[24]

Структура сполук  $A_nB_nO_{3n+2}$  з  $n = 5$  ( $A_5B_5O_{17}$ ) складається із п'ятишарових перовскітоподібних блоків деформованих октаєдрів  $BO_6$ , які з'єднані вершинами. Сусідні блоки зсунуті один відносно одного на половину ребра перовскітового кубу. Деформація ідеальної перовскітової ґратки виражається в зміщенні як аніонів кисню, так і катіонів типу В. У п'ятишаровій ШПС сполук  $A_5B_5O_{17}$  є три типи катіонів А, два з

яких знаходяться в кубооктаедричних порожнинах між октаедрами в середині і в проміжній частині перовскітоподібного блоку, третій – майже на границі блоків, саме вони і „зшивають” сусідні блоки між собою за допомогою зв'язків – O – A – O –.

#### 1.4. Ізоморфізм сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з ШПС

Ціленаправлена зміна складу сполук з ШПС, шляхом різнотипних ізоморфних заміщень, у багатьох випадках дозволяє з'ясувати роль атомів, що знаходяться в різних кристалографічних позиціях, у виникненні тих чи інших корисних фізико-хімічних властивостей, а також безпосередньо впливати на ці властивості. Тому визначення можливості одержання і встановлення границь існування ізоморфнозаміщених твердих розчинів на основі сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  є досить актуальним.

Невелике число досі синтезованих двошарових сполук  $A_2B_2O_8$  із ШПС суттєво обмежувало можливості дослідження їх ізоморфної ємності. Границі ізовалентного заміщення атомів А-позиції у двошарових перовскітоподібних сполуках  $A_nB_nO_{3n+2}$  ( $n = 2$ ) визначені лише для  $LaTaO_4$  [84, 110]. Встановлено існування в системі  $La_{1-x}Pr_xTaO_4$  двох рядів твердих розчинів: неперервного для моноклинних модифікацій і обмеженого ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) для ромбічних модифікацій. В системах  $La_{1-x}Ln^I_xTaO_4$  ( $Ln^I = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) встановлено утворення обмежених рядів твердих розчинів на основі двошарової моноклинної модифікації  $LaTaO_4$ .

Ізовалентне заміщення атомів В-позиції у двошарових  $A_nB_nO_{3n+2}$  досліджувалось в роботі [85] на прикладі системи  $LaTaO_4 - LaNbO_4$ , вихідні компоненти якої відносяться до різних структурних типів ( $LaTaO_4$  - структурний тип сегнетоелектрика  $BaMnF_4$ ,  $LaNbO_4$  - антисегнетоелектрик із структурою типу фергюсоніту [49, 86, 87]). Різні структурні типи вихідних сполук системи  $LaTa_{1-x}Nb_xO_4$  обумовили існування трьох типів фазових областей, а саме області фаз із структурами типу  $BaMnF_4$  ( $0 \leq x < 0,7$ ), фергюсоніту ( $0,8 < x \leq 1$ ), а також двофазної (фаза з структурою типу  $BaMnF_4$  + фаза з структурою фергюсоніту) області ( $0,6 < x < 0,9$ ). Особливу увагу автори [85] звертають на наявність розриву поміж твердими розчинами  $LaTa_{1-x}Nb_xO_4$  із ШПС в діапазоні ( $0 \leq x < 0,7$ ). Такий розрив призводить до виникнення трьох підобластей, дві крайні з яких ( $0,3 < x < 0,7$  і  $0 \leq x < 0,2$ ) є однофазними та ізоструктурними оксидним представникам структурного типу  $BaMnF_4$  з ромбічною сингонією (РМ  $LaTaO_4$ , МВТ

LaNbO<sub>4</sub>). Незрозумілий з позицій теорії класичного ізоморфізму розриву поміж твердими розчинами LaTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (1) та (2) (рис. 1.9) (враховуючи їх належність до одного структурного типу, сингонії і рівності іонних радіусів Nb і Ta) автори роботи [85] пояснили значною внутрішньшаровою і міжшаровою напруженністю у середині ряду двошарових LaTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0,1 < x < 0,4) з ШПС.

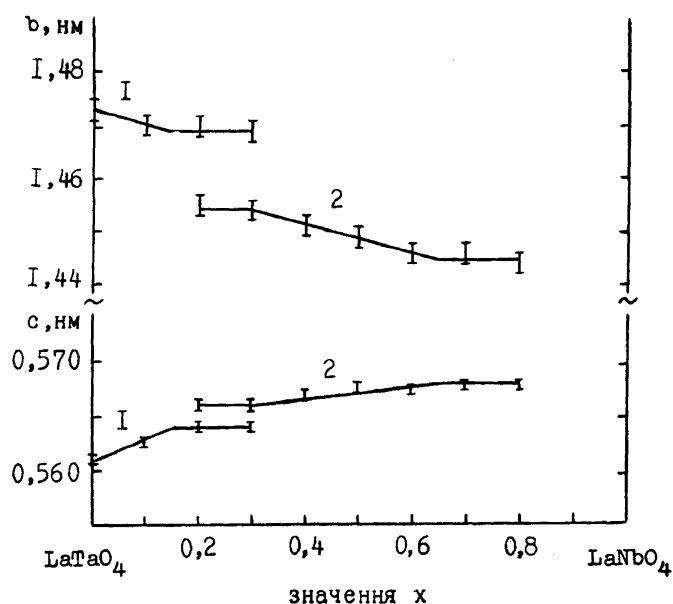


Рис. 1.9. Залежності періодів  $b$  і  $c$  елементарних ромбічних комірок фаз із структурою типу BaMnF<sub>4</sub> (1 - твердий розчин LaTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0 < x < 0,2), 2 – твердий розчин LaTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0,3 < x < 0,7)) від значення  $x$  у закристилізованих при 1170 К зразках валового складу LaTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4</sub> [85].

Очевидною причиною відсутності будь яких даних, що до ізоморфізму тришарових сполук типу A<sub>n</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+2</sub>, є їх незначне число: відома лише одна тришарова сполука - Sr<sub>2</sub>LaTa<sub>3</sub>O<sub>11</sub> [19]. Отримати аналогічні однофазні Pr-, Nd – вмісні шаруваті сполуки авторам цієї роботи не вдалося.

Найбільш повно досліджені умови і особливості ізоморфних заміщень атомів в чотиришаровій ШПС сполук типу A<sub>n</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+2</sub>. Це обумовлено наявністю у всіх, без виключення, відомих чотиришарових сполук складу A<sub>4</sub>B<sub>4</sub>O<sub>17</sub> (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), комплексу цінних сегнето-, п'єзоелектричних і електрооптичних властивостей.

Ранні роботи [66, 67, 111-113] були присвячені встановленню можливості ізоморфного заміщення в титанатах та ніобатах складу A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (A = Sr, Ca, B = Ta, Nb). Авторами [112, 113] було реалізовано ізовалентне заміщення атомів A та B-позицій ШПС цих сегнетоелектриків та встановлено існування безперервних: Sr<sub>2</sub>(Ta<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,

$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ ,  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) та обмежених рядів твердих розчинів складу:  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ),  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ ),  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ). Спроби ж гетеровалентного заміщення атомів А-позиції [23, 114] показали ще більшу обмеженість твердих розчинів із ШПС:  $(\text{Sm}_{0,5x}\text{Na}_{0,5x}\text{Ca}_{(1-x)})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ),  $(\text{Eu}_{0,5x}\text{Na}_{0,5x}\text{Ca}_{(1-x)})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ),  $(\text{Gd}_{0,5x}\text{Na}_{0,5x}\text{Ca}_{(1-x)})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ).

З часом, поповнення гомологічного ряду  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  новими сполуками призвело до збільшення кількості робіт направлених на встановлення фазових співвідношень між різними чотиришаровими сполуками. Так в роботах [115-119] визначені межі існування і з'ясована природа фаз із ШПС в системах  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{A}^{\text{II}}_2\text{B}^{\text{V}}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ ,  $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{B}^{\text{V}} = \text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ). Поруч з безперервними рядами твердих розчинів із ШПС ( $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Pr}$ ),  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ ) в системах  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (ШПС) -  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  (ШПС) ( $\text{Ln} = \text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ) утворюються, крім очікуваних областей твердих розчинів типу  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x)_2(\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$  із ШПС, також досить широкі області фаз із структурою типу ПХ. Авторами [112, 115, 116, 120, 121] встановлено, що розміри областей фаз  $(\text{A}_{1-x}\text{A}^{\text{I}}_x)_2(\text{B}_{1-x}\text{B}^{\text{I}}_x)_2\text{O}_7$  із ШПС та із структурою типу ПХ, що існують у цих системах, суттєво залежать від різних факторів, зокрема, від типу гетероатомів  $\text{A}^{\text{I}}$  і  $\text{B}^{\text{I}}$ . Так, в системах типу  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  (ШПС) –  $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (ПХ) ( $\text{A} = \text{Sm}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Bi}$ ) із гетеровалентним заміщенням атомів обох позицій область твердих розчинів з ШПС не перевищує 5 мол. %  $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (ПХ) [120]. А в системах типу  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  (ШПС) -  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  (деформований ПХ),  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  (ШПС) -  $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  (деформований ПХ) з ізовалентним заміщенням атомів А - позиції ШПС область фаз із ШПС простягається до 50 мол.% сполуки  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  із структурою типу ПХ [112].

Результати досліджень фазових співвідношень у системах сегнетоелектрик  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (ШПС) -  $\text{Ln}^{\text{I}}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (ПХ) показали, що при ізовалентному заміщенні атомів РЗЕ в ШПС по типу  $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm} - \text{Lu}$ ) розміри областей існування фаз з ШПС та структурою ПХ визначаються геометричним фактором (середнім іонним радіусом атомів А – позиції) [122-125]. Необхідними критеріями реалізації фаз типу  $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm} - \text{Lu}$ ) з ШПС є нерівності:  $1,92(1) \leq \bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 2,03$  ( $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Pr}$ ) і  $1,880(5) \leq \bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1,905$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}$ ). Реалізація ж фаз  $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  із структурою типу ПХ відбувається при  $1,51 \leq \bar{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1,64(1)$  рис. 1.10, 1.11, 1.12. Аналіз отриманих результатів

дозволив авторам [124, 125] зробити висновок, що крайнім членом ряду сполук  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  із ШПС є  $\text{Pm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , а морфотропний перехід ШПС  $\rightarrow$  ПХ у ряду  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , відбувається між Pm і Sm.

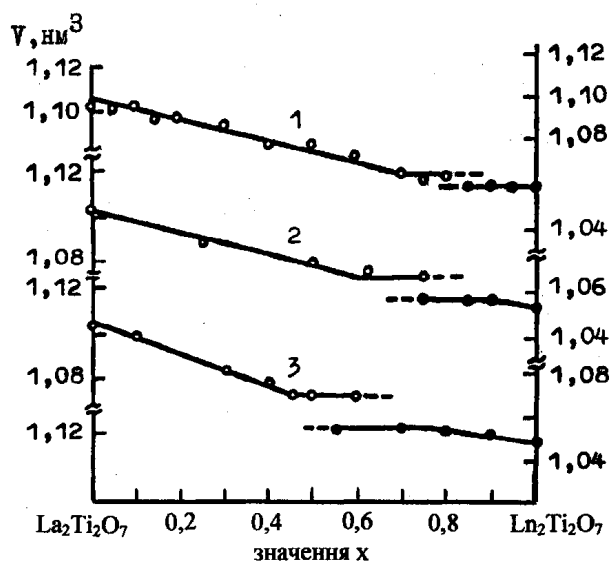


Рис. 1.10. Залежності об'ємів елементарних комірок фаз  $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  із ШПС(о) і структурою типу ПХ (•) в системах  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  від складу: 1 – Ln = Sm, 2 – Ln = Eu, 3 – Ln = Gd [124].

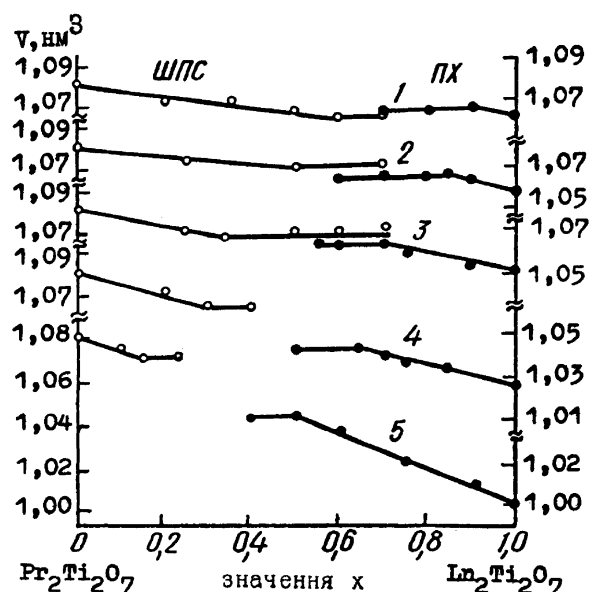


Рис. 1.11. Залежності об'ємів елементарних комірок фаз  $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  із ШПС(о) і структурою типу ПХ (•) в системах  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  від складу: 1 – Ln = Sm, 2 – Ln = Eu, 3 – Ln = Gd, 4 – Ln = Dy, 5 – Ln = Lu [123].

На перспективність застосування технології перетворення в умовах високих тиску та температури відомих модифікацій оксидних сполук типу  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  із структурою типу ПХ в МВТ з ШПС, за рахунок більш щільної упаковки атомів в останній, вказують результати ряду робіт присвячених цій тематиці [39, 89-95, 126, 127]. Так, перші представники МВТ  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  ( $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  та  $\text{CaLaTiTaO}_7$ ) [39, 126, 127] із шаруватою перовскітоподібною структурою були добуті загартуванням від  $5,4 - 8 \cdot 10^9$  Па, 1660 – 2200 К. Подальше проведення досліджень в цьому напрямку [92], а саме дослідження фазових співвідношень у системах  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (ШПС) -  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (ПХ) (Ln = La – Nd,  $\text{Ln}^I$  = Sm - Yb) в умовах високих тиску та температури ( $8 \cdot 10^9$  Па, 1670 – 2170 К) показало, що для МВТ  $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  нижня границя області фаз з ШПС обмежується величиною  $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}} = 0,137(1)$  нм, а границя морфотропного переходу ШПС  $\rightarrow$  ПХ для  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  в умовах високого тиску зсувається від  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  до  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

(рис. 1.13). Отримані MBT  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  і  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  показали значну термічну стійкість (не менше ніж 1270 K).

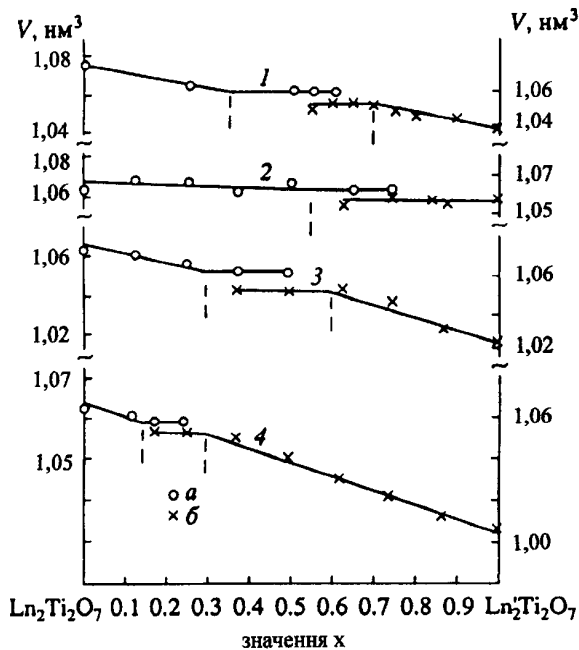


Рис. 1.12. Концентраційні залежності об'ємів елементарних комірок фаз  $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}^{\text{I}})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  із ШПС (а) та із структурою пірохлору (б) (1 –  $\text{Ln} = \text{Pr}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Gd}$ , 2 –  $\text{Ln} = \text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm}$ , 3 –  $\text{Ln} = \text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Tb}$ , 4 –  $\text{Ln} = \text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Yb}$ ) [124].

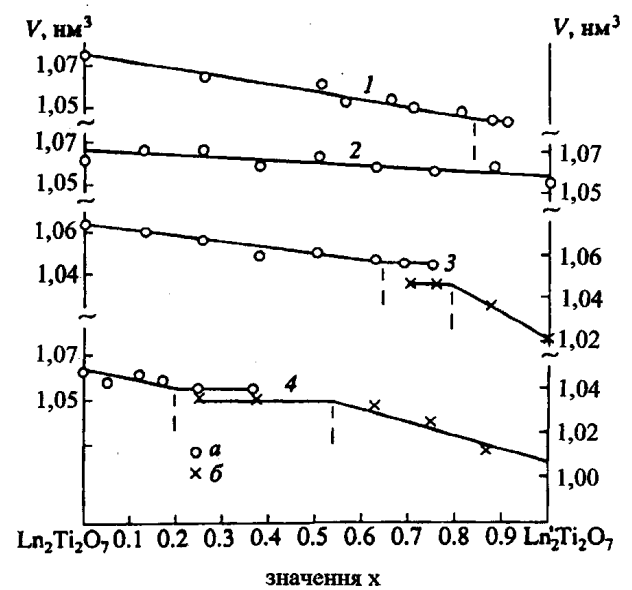


Рис. 1.13. Концентраційні залежності об'ємів елементарних комірок MBT  $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}^{\text{I}})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  із ШПС (а) та із структурою пірохлору (б) загартованих від  $8 \cdot 10^9$  Па і 1870 K (1 –  $\text{Ln} = \text{Pr}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Gd}$ , 2 –  $\text{Ln} = \text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm}$ , 3 –  $\text{Ln} = \text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Tb}$ , 4 –  $\text{Ln} = \text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Yb}$ ) [92].

Питання можливості заміщення атомів В-позиції у чотиришарових сегнетоелектриках  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  недостатньо вивчено, хоча його вирішення виглядає досить актуальним з точки зору регулювання електрофізичних характеристик сполук і фаз із ШПС. Так, в роботах [115-120, 126] встановлено межі існування ШПС при гетеровалентному заміщенні атомів титану у сегнетоелектриках  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  по типам  $\text{Ln}_4\text{Ti}_{4-x}\text{B}^{\text{III}}_{x/2}\text{B}^{\text{V}}_{x/2}\text{O}_{14}$  ( $0 \leq x \leq 2,75$ ) і  $\text{Ln}_4\text{Ti}_{4-x}\text{B}^{\text{II}}_{x/3}\text{B}^{\text{V}}_{2x/3}\text{O}_{14}$  ( $0 \leq x \leq 2,25$ ), ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ ,  $\text{B}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Zn}$ ,  $\text{B}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$ ,  $\text{B}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) та показано неможливість повного гетеровалентного заміщення В-позиції в чотиришарових титанатах РЗЕ.

Крім вищезазначених твердих розчинів, в роботах [117, 128] показана можливість одержання в системах  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{LaNbO}_4 - \text{LaB}^{\text{III}}\text{O}_3$  ( $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{Ga}$ ) рис.1.14, 1.15 складнозаміщених фаз типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  з дефектною ШПС шляхом донорного ( $\text{Ti} \rightarrow \text{Nb}$ ) і акцепторного ( $\text{Ti} \rightarrow \text{Sc}$ ) заміщення атомів титану в  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . На думку авторів саме

наявність вакансій як у катіонній, так і в аніонній підрешітках, а також присутність атомів різнотипних (d- і p-) елементів у В – позиції ШПС цих складних фаз типу  $A_2B_2O_7$  можуть сприяти покращенню їх електрофізичних властивостей.

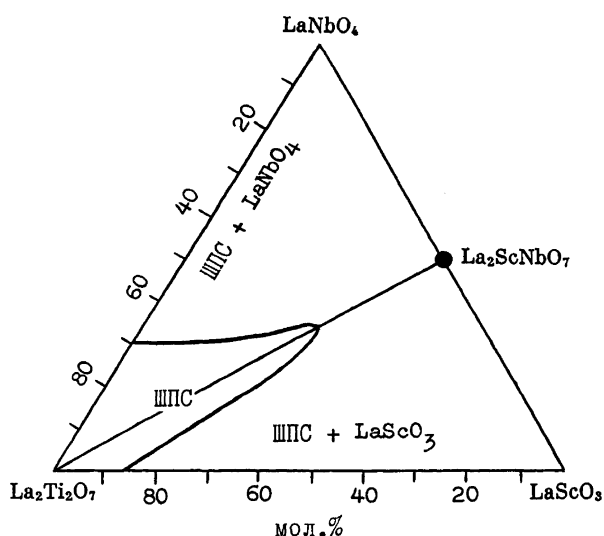


Рис. 1.14. Фазовий склад зразків системи  $La_2Ti_2O_7 - LaNbO_4 - LaScO_3$  одержаних термообробкою СОГ при 1620 К протягом однієї години [117].

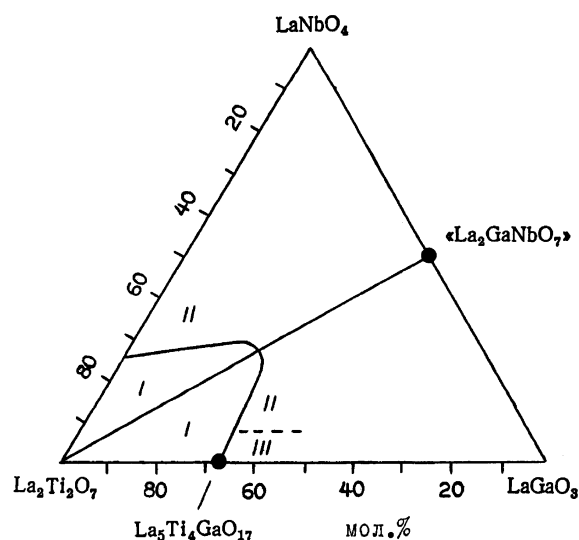


Рис. 1.15. Фазовий склад зразків системи  $La_2Ti_2O_7 - LaNbO_4 - LaGaO_3$  одержаних термообробкою СОГО при 1620 К протягом однієї години: I – область фаз типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  з ШПС, II – область фаз, яка складається з фаз типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  ( $n = 4$ ),  $LaNbO_4$ ,  $LaGaO_3$ , III – область фаз, яка складається з фаз типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  ( $n = 4, 5$ ),  $LaNbO_4$ ,  $LaGaO_3$  [128].

Фази із ШПС, в системі  $La_2Ti_2O_7 - LaNbO_4 - LaScO_3$  мають доволі широку область існування рис. 1.14: від 85%  $La_2Ti_2O_7$  системи  $La_2Ti_2O_7 - LaScO_3$  до 32%  $La_2Ti_2O_7$  розрізу  $La_2Ti_2O_7 - La_2ScNbO_7$  і до 70%  $La_2Ti_2O_7$  системи  $La_2Ti_2O_7 - LaNbO_4$ . Система ж  $La_2Ti_2O_7 - LaNbO_4 - LaGaO_3$  відрізняється від аналогічної Sc – вмісної набагато більшим розміром області фаз з ШПС та існуванням твердих розчинів складу  $La_n(Ti,Ga)_nO_{3n+2}$  з гетероблочною ШПС ( $4 < n < 5$ ). Крім цього автори вказують на існування в системі  $La_2Ti_2O_7 - LaGaO_3$  індивідуальної п'ятишарової сполуки  $La_5Ti_4GaO_{17}$  ( $n = 5$ ). Ще одна відмінність між скандієвою і галієвою системами  $La_2Ti_2O_7 - LaNbO_4 - LaB^{III}O_3$  ( $B^{III} = Sc, Ga$ ) полягає в тому, що в розрізі  $LaNbO_4 - LaGaO_3$ , на відміну від системи  $LaNbO_4 - LaScO_3$  не зафіксовано утворення



індивідуальної сполуки складу  $\text{La}_2\text{GaNbO}_7$  (зразок такого складу є двофазним:  $\text{LaNbO}_4$  з структурою М-фергюсоніту і  $\text{LaGaO}_3$  з структурою перовскіту) аналогічній сполуці  $\text{La}_2\text{ScNbO}_7$  із структурою типу пірохлору.

Дані, що до можливості ізоморфного заміщення атомів як в А -, так і у В-позиціях ШПС сполук типу  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$  доволі обмежені. Так, у роботі [38] показана можливість подвійного ізоморфного заміщення у фазах  $\text{A}^{\text{II}}_{1+x}\text{Ln}_{4-x}\text{Ti}_{5-x}\text{Nb}_x\text{O}_{17}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}; \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ), однак область фаз із п'ятишаровою перовскітоподібною структурою у цих системах реалізується у досить вузькому інтервалі  $x$  ( $0 < x < 0,2$ ). Дещо більшу ізоморфну ємність показали системи  $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{17}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) в яких гетеровалентне заміщення атомів у В – позиції, можливе при  $x < 1$ . Результати ж дослідження [98] стосуються лише спроб синтезу індивідуальних п'ятишарових сполук, які б могли бути крайніми точками в рядах твердих розчинів із п'ятишаровою структурою. В цілому, аналіз літературних даних дає підстави для попереднього заключення про меншу ізоморфну ємність ШПС сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  з  $n > 4$  у порівнянні із ШПС чотиришарових сполук.

## **1.5. Властивості шаруватих перовскітоподібних сполук та фаз типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$**

### **1.5.1. Фотокаталітичні властивості**

Сьогодні перед людством і наукою постала низка проблем вирішення яких потребує невідкладного впровадження інноваційних розробок та нестандартних підходів. До розряду пріоритетних сміливо можна віднести питання, що стосуються забруднення навколишнього середовища та пошуку альтернативних (не вуглеводневих) джерел енергії.

Одним із таких альтернативних методів є метод конверсії сонячної енергії в енергію хімічних зв'язків шляхом розкладу води на  $\text{H}_2$  і  $\text{O}_2$ . В якості фотокаталізаторів для розкладу води під дією ультрафіолетового опромінення, ще у 1972 році було запропоновано використовувати  $\text{TiO}_2$  і  $\text{SrTiO}_3$  [129, 130], однак квантовий вихід реакції деструкції води для них виявився досить низьким ( $< 1\%$ ). Зрозуміло, що такі показники виходу реакції не здатні забезпечити повноцінного промислового застосування цього

методу для вирішення енергетичних проблем людства, а оскільки сама ідея виглядала достатньо актуальною, то пошук нових фотокаталізаторів продовжувався.

Відносно недавно, авторами роботи [131], було запропоновано використання шаруватих перовскітів в якості більш ефективних фотокаталізаторів. Зокрема полікристалічні зразки  $K_4Nb_6O_{17}$  [132],  $BaTi_4O_9$  [133],  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  [134] показали квантовий вихід реакції розкладу води  $\sim 5\%$ . Ідея авторів роботи [131] стосовно можливості підвищеної фотокаталітичної активності шаруватих перовскітоподібних сполук внаслідок наявності у їх ШПС міжблочних границь знайшла своє підтвердження в ряді робіт [134,135]. Так, застосування в якості фотокаталізаторів допованих (0,1 мас. % Ni) представників сімейства  $A_nB_nO_{3n+2}$  ( $n = 4, 5$ ,  $A = Ca, Sr, La$ ,  $B = Nb, Ti$ ) [135] показало безпрецедентно високі, як на сьогодні, показники квантового виходу реакції розкладу води (табл. 1.2).

Таблиця 1.2.

Фізичні властивості, умови опромінення та квантовий вихід реакції розкладу води для деяких фотокаталізаторів.

Сполука	Реагент	Площа поверхні ВЕТ м <sup>2</sup> /г	Швидкість утворення H <sub>2</sub> ммоль/год	Квантовий вихід і довжина хвилі опромінення
Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [137]	H <sub>2</sub> O	4,2	101	7 ( < 288 нм)
Sr <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [136]	H <sub>2</sub> O	5,1	402	23 ( < 300 нм)
La <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub> [135]	H <sub>2</sub> O	5,2	441	12 ( < 360 нм)
CaLa <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>17</sub> [137]	H <sub>2</sub> O	4,9	499	20 ( < 320 нм)
CaTiO <sub>3</sub> [130]	H <sub>2</sub> O	4,0	16	0,85( < 360 нм)
SrTiO <sub>3</sub> [130]	H <sub>2</sub> O	4,0	30	0,81( < 360 нм)
TiO <sub>2</sub> [130]	H <sub>2</sub> O	50,0	0,3	< 1( < 360 нм)
K <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub> [132]	H <sub>2</sub> O	4,5	210	5 ( < 360 нм)
KBa <sub>2</sub> Ta <sub>3</sub> O <sub>10</sub> [137]	H <sub>2</sub> O	4,2	150	8 ( < 350 нм)
La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [135]	H <sub>2</sub> O + ТМАГ	5,2	1708	- ( < 360 нм)
TiO <sub>2</sub> [135]	H <sub>2</sub> O + ТМАГ	50,0	1,38	- ( < 360 нм)

Висока активність цих матеріалів пояснюється ефективним використанням міжблочного простору як місця протікання фотокаталітичної реакції. Особливу увагу автори [135] звертають на відсутність процесів деактивації фотокаталізаторів впродовж 20 годин їхньої безперервної роботи.

Крім високої ефективності в процесі утворення водню при каталітичному розкладі води, чотиришарова сполука La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> із ШПС допована ніколом, показала здатність до деструкції високотоксичних органічних забруднювачів навколишнього середовища, таких як 4-хлорофенол, хлорметан, метанол, тетраметиламоній гідроксид (ТМАГ)

[135]. Автори цієї роботи особливо підкреслюють, що сполуки з ШПС можуть виступають у ролі біфункціональних фотокаталізаторів, за допомогою яких можливо одночасно проводити розклад токсичних органічних речовин і отримувати при цьому  $\text{H}_2$ . Іншою важливою особливістю цих каталізаторів є те, що в процесі розкладу води в якій містяться органічні забруднювачі рівень утворення водню істотно збільшується (~ 3 раз), в той же час як утворення кисню не відбувається. Все це дозволяє віднести фотокаталізатори із шаруватою перовскітоподібною структурою до економічних (забезпечують одночасне протікання двох енергозатратних процесів) та технологічно безпечних (відсутність виділення кисню, під час розкладу розчинів токсикантів, унеможливує забруднення водню киснем і виключає загрозу утворення „гримучої суміші”).

### 1.5.2. Люмінесцентні властивості

Люмінесцентні матеріали на основі оксидів легованих іонами РЗЕ все більше звертають на себе увагу як перспективні матеріали для виробництва плоских вакуумних люмінесцентних дисплеїв (VFD), дисплеїв із автоелектронною (польовою) емісією (FED), які мають значні переваги порівняно із катодопроменевими та плоскими рідкокристалічними дисплеями (LCD) та пристроями на основі світловипромінюючих діодів (LED). Крім того, вони є і ефективними фотолюмінофорами при збудженні в область фундаментального поглинання, а отже можуть знайти застосування у виробництві мініатюрних люмінесцентних ламп, світловипромінюючих діодів і т.п.

Протягом останнього часу, предметом системних досліджень є структурні та спектроскопічні властивості матеріалів на основі перовскіту  $\text{A}^{\text{II}}\text{TiO}_3$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [138-141]. Так, фотолюмінісценція монокристалів титанату стронцію при низьких температурах і збудженні в ультрафіолеті виявляє одну широку смугу видимого свічення з максимумом близько 500 нм, тоді як при температурах вище 100 К ця смуга повністю гасне [139]. Наявність видимого свічення монокристалів  $\text{SrTiO}_3$  приписується рекомбінації самолокалізованих екситонів (STE) октаедричних  $\text{TiO}_6$  груп в припущенні, що високолокалізовані центри активації мають бути пастками, які захоплюють електрони або дірки при утворенні STE. Іншою причиною виникнення цього видимого свічення є поверхневі стани, зумовлені кисневими вакансіями. Люмінесценція з  $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ нм}$  ( $21275 \text{ см}^{-1}$ ) є типовою для титанатних матриць і також спостерігається

для  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{MgTiO}_3$ , анатазу ( $\text{TiO}_2$ ) [141]. Відповідний спектр збудження показує структуру зони провідності титанатних перовскітів (рис. 1.16).

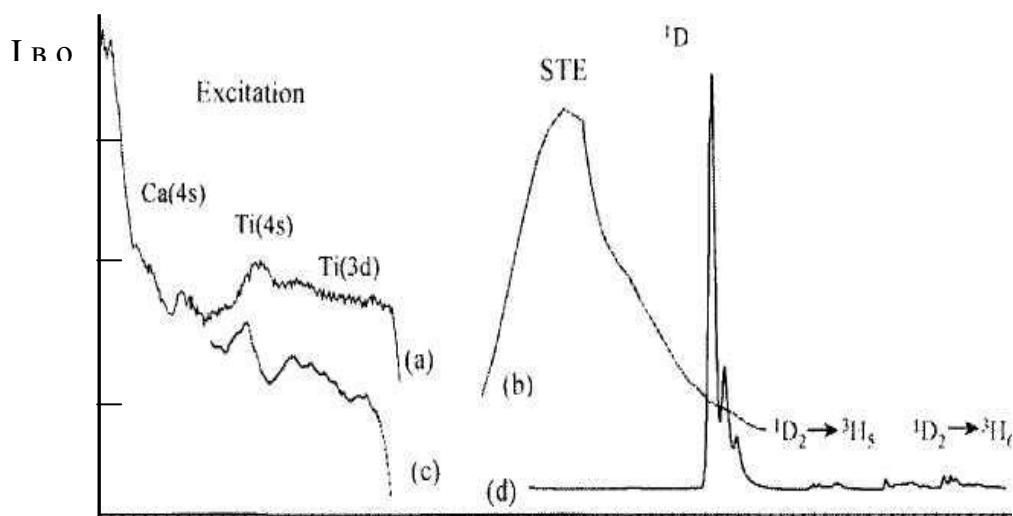


Рис. 1.16. Люмінесценція нелегованого  $\text{CaTiO}_3$  : спектр збудження при  $\lambda_{\text{рег}} = 480$  нм (а), спектр свічення (б) та люмінесценція легованого 0,2 мол %  $\text{Pr}^{3+}$   $\text{CaTiO}_3$  : спектр збудження при  $\lambda_{\text{рег}} = 613$  нм (с), спектр свічення (д).  $T = 10$  К [141].

Край поглинання оцінюється значенням 345 нм ( $28985 \text{ cm}^{-1}$ , або ж 3,59 еВ), а енергія найнижчого зона-зонного переходу (з рівнів  $\text{O}^{2-} 2p$  на  $\text{Ti}^{4+} 3d$  рівні) дорівнює  $30000 \text{ cm}^{-1}$  (близько 3,70 еВ). Енергетична відстань між цією смугою і максимумом випромінювання STE екситонів є близько  $9000 \text{ cm}^{-1}$ , що є невеликим значенням, якщо враховувати існування сильної взаємодії в тривимірних  $\text{Ti-O-Ti}$  зв'язках у структурі  $\text{CaTiO}_3$  [142].

Спроба провести легування йонами  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  вищезгаданих перовскітів призвела до істотного посилення інтенсивності їх люмінесценції [138]. Так, інтенсивність люмінесценції  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ , яка має пік на 617 нм і зумовлена переходом  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  безпосередньо залежить від вмісту алюмінію (введення 23 мол.%  $\text{Al}^{3+}$  призводить до зростання інтенсивності люмінесценції в декілька десятків разів порівняно із зразком без алюмінію), до речі, для  $\text{CaTiO}_3$  та  $\text{BaTiO}_3$  зростання досягає тільки значень в 2 та 13 разів відповідно. Подібне підвищення інтенсивності червоної люмінесценції спостерігається і для  $\text{A}^{\text{II}}\text{TiO}_3$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) легованих іонами  $\text{Tb}^{3+}$ . Автори [140] припускають, що введення  $\text{Al}^{3+}$  в матриці  $\text{A}^{\text{II}}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  призводить до зменшення кількості дефектів у їх структурі, за рахунок зарядової компенсації,  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{A}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  результатом чого є збільшення кількості носіїв заряду які приймають участь у перенесенні енергії від матриці до РЗЕ іонів. Такий перенос енергії

через 5d стани посилює люмінесценцію сильніше ніж інші процеси пов'язані з переносом заряду, наприклад, ніж  $4f \leftrightarrow 4f$  процеси, так як сила осцилятора для  $4f \rightarrow 5d$  переходів є  $10^{-3} - 10^{-2}$  і це набагато більше ніж для  $4f \leftrightarrow 4f$  переходів ( $10^{-8} - 10^{-5}$ ).

Слід зазначити, що яскрава червона люмінесценція титанатів  $A^{II}TiO_3:Pr^{3+}$  при УФ або голубому збудженні має місце при одночасному частковому або повному гасінні іншого активного у випромінюванні рівня  $^3P_0$ . У причинах такого явища автори [139-141] вбачають внутрішньосистемний кроссінг через нижні рівні  $4f^1 5d^1$ , крос – релаксацію та так звану «віртуальну перезарядку», що включає перенос електрону від  $Pr^{3+}$ , який має досить низький потенціал четвертої іонізації, до матричного катіона  $Ti^{4+}$ . Релаксація з цього  $[Pr^{(3+1)+} + Ti^{(4-1)+}]$  стану з переносом заряду веде до заселення рівня  $^1D_2$  і як наслідок до часткового чи повного гасіння стану  $^3P_0$ .

Пошук критеріїв, які б дозволяли робити прогноз, щодо перспективності використання тих чи інших речовин в якості червоних люмінофорів призвів до інтенсифікації досліджень різних матеріалів активованих празеодимом, а саме:  $CaTiO_3$ ,  $NaYTiO_4$ ,  $LaVO_4$ ,  $YVO_4$ ,  $CaNb_2O_6$ ,  $LaNbO_4$ ,  $YNbO_4$ ,  $LaTaO_4$ ,  $YTaO_4$  [138-142] та інш. Домішковий празеодим, що вводиться у структуру цих речовин займає місце РЗЕ іонів (La, Y) або ж місце кальцію. Було встановлено, що особливу роль у виникненні червоної люмінесценції має структурний фактор ґратки, особливо геометрія поліедру навколо йонів  $Pr^{3+}$ .

В роботі [142] в якості нового червоного люмінесцентного матеріалу пропонується чотиришарова перовскітоподібна сполука із ШПС –  $La_4Ti_4O_{14}$  активована йонами  $Pr^{3+}$ . Перспективність застосування сполук із ШПС загального складу  $A_nB_nO_{3n+2}$  в якості люмінофорних матриць пояснюється особливостями їх кристалічної будови, а саме дещо більшим ступенем деформації октаедрів  $BO_6$  (у порівнянні із перовскітами  $A^{II}TiO_3$ ) та наявністю зв'язків  $-O-A-O-$  які з'єднують окремі перовскітоподібні блоки між собою. Автори [142] припускають, що саме ці зв'язки відіграють ключову роль у впливі на енергію  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  переходу наслідком чого і є збільшення інтенсивності червоної люмінесценції (у 5 разів у порівнянні із  $SrTiO_3:Pr^{3+}$ ) та часу її життя до 20 – 100  $\mu s$ . Стан із переносом заряду за схемою  $Pr^{3+}/Ti^{4+} \leftrightarrow Pr^{4+}/Ti^{3+}$ , у структурі  $La_2Ti_2O_7:Pr^{3+}$ , пропонується цими авторами як кінцевий канал релаксації ВУФ, УФ та фіолетового збудження до випромінювального рівня  $^1D_2$ . Цей механізм підтверджується дослідженнями ЕПР, які показують зростання кількості парамагнітних

кластерів  $[\text{Pr}^{4+}\text{-Ti}^{3+}\text{-O}_3^{2-}]^+$  при оптичному збудженні матриці. Встановлено, що самолокалізовані екситони (STE) теж приймають участь у процесах релаксації стану з переносом заряду у структурі  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}\text{:Pr}^{3+}$ . Серед інших чинників, що впливають на інтенсивність червоного свічення відмічаються поверхневі ефекти та розміри кристалів порошку кристалофосфора. На думку авторів [142] введення різних активаторів, зокрема рідкісноземельних в матриці із ШПС, може призвести до створення номенклатури матеріалів які б могли випромінювати в спектральному діапазоні від блакитного до червоного.

### 1.5.3. Електретні властивості

Підвищений дослідницький інтерес до сполук загального складу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$   $n = 2 - 6$  з ШПС обумовлений тим, що всі без виключення відомі представники цієї родини з  $n = 4$   $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{14}$  ( $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ),  $\text{A} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ,  $\text{B} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}$  типу  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  і  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  відносяться до перспективного класу сегнето-, п'єзоелектриків з дуже високими температурами Кюрі ( $T_c > 1570 \text{ K}$ ) та володіють цінним комплексом електретних, електрооптичних і магнітних властивостей [130, 140, 143].

Наявність певних структурних особливостей у представників цього сімейства, а саме: некомпенсованого в межах елементарної комірки зсуву атомів типу В із центрів кисневих октаедрів, які сполучені вершинами в безкінечні у двовимірні блоки, а також існування міжблочних границь, які можуть слугувати специфічними додатковими центрами захоплення носіїв заряду, давали підстави очікувати наявність у сполук та фаз типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  підвищених електретних властивостей. Підтвердженням цього можуть слугувати (на сьогодні дещо обмежені) дані, щодо можливості електретування сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  з ШПС. Так в роботах [144, 145] показана можливість створення стійкої залишкової поляризації у керамічних електретних матеріалах на основі чотиришарових фаз типу  $\text{La}_4\text{Ti}_{4-x}\text{Sc}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{14}$ , які по величині потенціалу зовнішнього електричного поля ( $V_{S_0} = 300 - 1000 \text{ V}$ ) не поступаються відомим і промисловим електретним матеріалам, а по стабільності  $V_s$  в умовах підвищених температури та вологості на порядок їх перевищують (рис 1.17, 1.18).

Таку підвищену стабільність поверхневого потенціалу для гетеровалентно заміщених фаз на основі  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  із ШПС автори [144, 145] пов'язують саме з наявністю границь між дефектними перовскітоподібними блоками в ШПС фаз типу

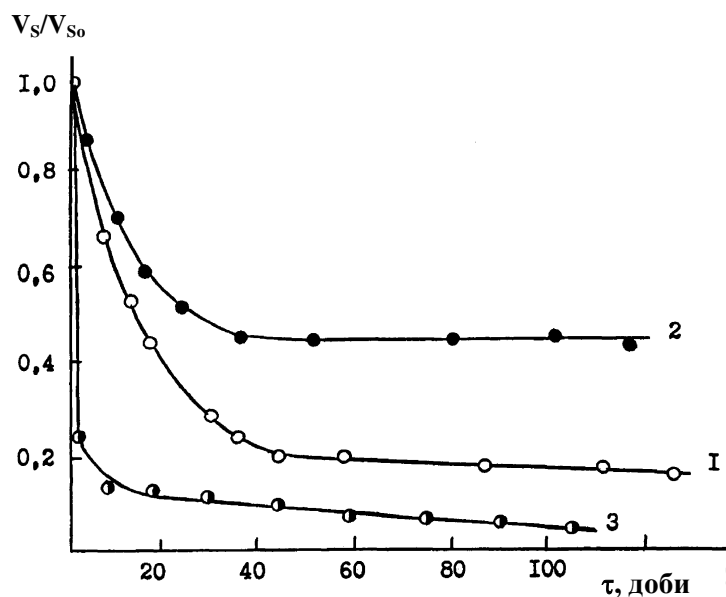


Рис. 1.17. Залежність відносного поверхневого потенціалу кераміки  $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$  із хімічною (1) і твердофазною (2) передісторією і кераміки складу  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{ScNbO}_{14}$  (3) (хімічна передісторія) від часу [144].

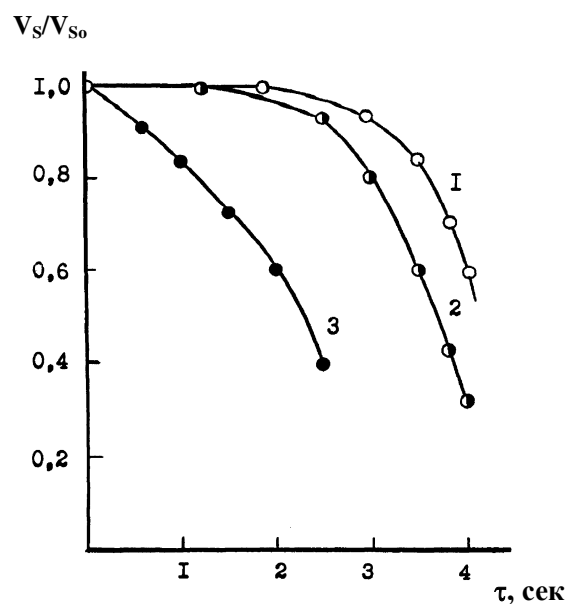


Рис. 1.18. Відносна ізотермічна релаксація потенціалів зовнішнього поля електретів  $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$  (1),  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{ScNbO}_{14}$  (2) і  $\text{CaTiO}_3$  (3) при 473 K [145].

$\text{La}_4\text{Ti}_{4-x}\text{Sc}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{14}$ . Міжблочні границі сприяють виникненню додаткових центрів захвату носіїв заряду і локалізації дифундуючих атомів, тобто міжблочні границі в шаруватих структурах, аналогічно міжфазним границям у композиційних електретах, являються джерелом додаткових центрів захоплення зарядів. Крім того, на думку авторів [146, 147], центри захвату на міжблочних границях можуть перекриватись послідовними дефектними шарами з октаедрів  $(\text{Ti}, \text{Sc}, \text{Nb})\text{O}_6$  і атомів лантану, що може обумовлювати експериментально зафіксовану підвищену стабільність поверхневого потенціалу.

Вплив технології синтезу та передісторії отримання кераміки складу  $\text{La}_4\text{Ti}_{4-x}\text{Sc}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{14}$  на її електретні властивості досліджувались в роботі [146]. Співставлення характеристик оксидної поліфункціональної кераміки складу  $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$ , яка отримувалася з використанням різних способів (СОГ та золь-гель технологія) синтезу вихідного полікристалічного матеріалу, показало, що кераміка із найкращими фізико-механічними показниками (щільністю та пористістю) отримується із синтезованого за допомогою методу СОГ дрібнодисперсного порошку  $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$ .

Електрофізичні властивості п'ятишарових сполук типу  $A_5B_5O_{17}$  малодосліджені, так у роботі [148] лише для деяких представників цього сімейства досліджені температурні залежності діелектричних характеристик і електропровідності (табл. 1.3), а також проведена оцінка можливості створення в них залишкової поляризації (рис. 1.19).

Таблиця 1.3.

Діелектричні характеристики сполук  $A_5B_5O_{17}$  з ШПС на різних частотах (293 K) [148].

Сполука	46,5 КГц		1,35 МГц	
	$\epsilon$	$\text{tg}\delta$	$\epsilon$	$\text{tg}\delta$
$\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	28	0,02	28	0,007
$\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	44	0,01	43	0,005
$\text{CaNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	44	0,01	45	0,005
$\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	25	0,01	25	0,002
$\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$	65	0,003	65	0,002

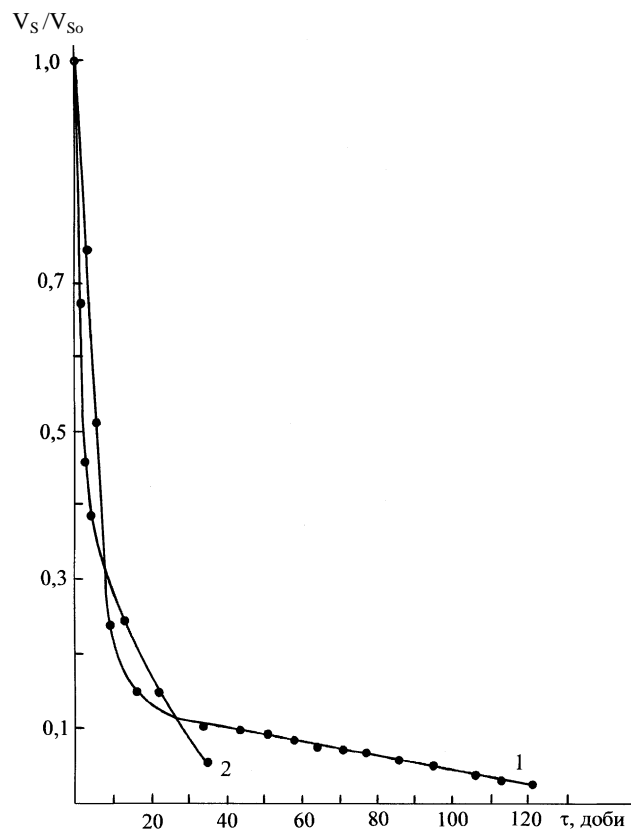


Рис. 1.19. Залежність відносної стабільності ( $V_s/V_{s0}$ ) потенціалу зовнішнього поля керамічних короно- (1) і термоелектрета (2) з  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  від часу [148].

Автори [148] зазначають, що величини діелектричних характеристик і значення електропровідності, а також характер їх температурної залежності в області температур



до 970 К для сполук типу  $A_5B_5O_{17}$  з ШПС аналогічні таким для сегнетоелектриків  $A_2B_2O_7$  з ШПС, наприклад  $La_2Ti_2O_7$ ,  $Ca_2Nb_2O_7$ , температури Кюрі яких знаходяться вище 1770 К, а нестабільність величини потенціалу зовнішнього електричного поля п'ятишарового  $CaLa_4Ti_5O_{17}$  (спад  $V_s/V_{s0}$  складає близько 70% за 10 діб), пов'язують не з низькими фізичними характеристиками електретного матеріалу, а з недоопрацьованою технологією одержання керамічних зразків  $CaLa_4Ti_5O_{17}$ .

### **Короткі висновки:**

Таким чином, аналіз літературних даних показав, що товстоблочні ( $n > 4$ ) сполуки та фази сімейства  $A_nB_nO_{3n+2}$  є найменш дослідженими представниками цієї родини. У той час, як тонкоблочні сполуки загального складу  $A_nB_nO_{3n+2}$  із ШПС набули широкого застосування в якості сегнето-, п'єзоелектричних, оптичних та каталітичних матеріалів, обмеженість інформації, стосовно особливостей механізмів утворення, несистемність даних, що до кристалічної будови та епізодичність відомостей про можливості проведення ізоморфного заміщення в ШПС товстоблочних представників сімейства  $A_nB_nO_{3n+2}$ , ускладнюють процес технологічного впровадження відомих та унеможливають процес ціленаправленого пошуку і синтезу нових п'ятишарових сполук та фаз загального складу  $A_5B_5O_{17}$  для потреб сучасної техніки. Враховуючи вищезазначене, головними задачами даної роботи являлося дослідження особливостей механізмів хімічного синтезу, визначення умов ізоморфного заміщення, кристалічної будови та дослідження властивостей п'ятишарових сполук та ізоморфнозаміщених фаз типу  $A_5B_5O_{17}$ .

## РОЗДІЛ 2

### ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАСТОСОВАНИХ МЕТОДИК СИНТЕЗУ ТА ОСНОВНИХ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1. Основні методи синтезу сполук та фаз типу $A_5B_5O_{17}$ з ШПС

Як зазначалося вище, одним із найбільш перспективних методів синтезу сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  з ШПС є метод сумісного осадження компонентів (СОК), тому саме цей метод був застосований при синтезі полікристалічних зразків сполук і фаз типу  $A_5B_5O_{17}$  з ШПС. Основними перевагами цього методу є висока ступінь гомогенності, стехіометричність одержуваних сполук, низькі (в порівнянні з традиційною керамічною технологією) температури їх синтезу. Крім того, одержані з використанням методу СОК полікристалічні зразки добре спікаються і характеризуються високою адгезією до ряду об'єктів при створенні композиційних матеріалів.

Принцип використаного методу полягає в сумісному осадженні нерозчинних, термічно нестійких сполук (гідроксидів, гідроксикарбонатів, гідроксиоксалатів) елементів із суміші водних розчинів їх солей відповідним осаджувачем у водному (або водно-неводному) середовищі, їх відокремленні від маточника і наступній термообробці шихти сумісноосаджених компонентів [149 - 153].

В якості вихідних речовин при сумісному осадженні використовувалися такі неорганічні солі, які при гідролізі не схильні до утворення основних солей, зокрема, нітрати, хлориди, а саме:  $Ln(NO_3)_3$ ,  $LnCl_3$ ,  $Sc(NO_3)_3$ ,  $Ga(NO_3)_3$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $Fe(NO_3)_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $ZrO(NO_3)_2$  марок “хч” і “чда” і  $NbCl_5$  кваліфікації “осч”. В якості осаджувачів застосовувались водні розчини  $NH_3 \cdot H_2O$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $H_2C_2O_4$  марок “хч” і “чда”.

Зважаючи на те, що водні розчини солей ніобію схильні до гідролізу, вихідні розчини  $NbCl_5$  готувались на метанолі, розчинником інших солей була вода або слабкий розчин відповідної кислоти у воді.

Розчини  $Ln(NO_3)_3$ ,  $LnCl_3$ ,  $Sc(NO_3)_3$ ,  $Ga(NO_3)_3$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ,  $Ba(NO_3)_2$ , аналізувались трилонометрично [154, 155],  $TiCl_4$ ,  $ZrO(NO_3)_2$ ,  $Fe(NO_3)_3$ ,  $NbCl_5$  – ваговим методом [156].

Виходячи з відомих аналітичних даних про умови кількісного осадження компонентів [156-158], сумісне осадження Ca-, Sr-, Ba-, Ln-, Ti-, Zr-, Nb-, Fe – вмісних складів проводилось з використанням у якості осаджувача водного буферного розчину  $\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  з рН 8 - 9. Сумісне осадження Ln-, Ti-, Zr-, Nb-, Fe – вмісних складів проводилось з використанням у якості осаджувача водного буферного розчину  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{NO}_3$  з рН = 9 - 10. У випадку часткової коллоїдизації осаду проводилась його коагуляція шляхом нагрівання системи маточник – осад. Повнота осадження компонентів перевірялась відповідними якісними реакціями [156, 159, 160].

Для осадження Ga, Sc – вмісних складів використовувалась методика сумісного осадження у водно – спиртовому розчині  $\text{NH}_4\text{OH}$  шляхом одночасного уведення в нього водного розчину  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  і суміші розчинів неорганічних солей вихідних компонентів [126]. В якості спирту використовувався метанол, а його концентрація в кінцевій спиртово-водній системі складала не менш ніж 90 об'ємних %. Зазначена методика простіша ніж інші відомі методи осадження за допомогою  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  або  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  з водного середовища [157, 161], оскільки не вимагає дотримання вузького інтервалу рН осадження.

Осади, які були одержані в результаті сумісного осадження відокремлювались від маточника фільтруванням, висушувались при 370 – 400 К, перетирались та проходили термообробку в печах муфельного типу та в печах із сілітовим нагрівачем. Точність автоматичного регулювання температури від 0 до 1170 К складала  $\pm 10$  К, а від 1170 до 1670 К -  $\pm 15$  К.

Баричну обробку зразків оксидних сполук проводили при максимально можливому для використаного обладнання тиску  $8,5 \cdot 10^9$  Па і температурах 1770 – 2170 К в описаному в [162] апараті високого тиску типу ковадла з поглибленням у формі тороїду (чарунка з літографського каменю з графітовим нагрівачем). Час підйому тиску до  $8,5 \cdot 10^9$  Па та температури до 2170 К складав 2 хвилини. Час витримки зразків у цих умовах – до 5 хвилин. Загартування зразків проводили шляхом послідовного різкого зменшення температури зі швидкістю 10 – 15 К/сек до 370 – 470 К, а потім тиску із швидкістю  $0,6 \cdot 10^8$  –  $0,7 \cdot 10^8$  Па/сек.

Для одержання зразків загартованого розплаву тугоплавких оксидних матеріалів із порошків відповідного хімічного та фазового складу шляхом холодного пресування та наступного обпалювання при  $\sim 1570$  К готувались продовгуваті (довжиною 2 – 4 см)

керамічні зразки, які потім вносилися в полум'я киснево – метанового пальника. Падаючі під дією власної ваги краплини розплаву збиралися на холодну масивну корундову підложку. Час охолодження розплавлених зразків від температури їх топлення (яка мала порядок  $\sim 2000 - 2300$  К) до температур  $\sim 570 - 670$  К складав 1 – 2 секунди.

## 2.2. Основні методи дослідження

Дифракційні спектри зразків записували на дифрактометрі ДРОН-3 у мідному фільтрованому (фільтр із Ni) випромінюванні (анодна напруга 30 кВ, сила струму 20 - 30 мА, вхідні щілини 2,4 мм, щілина на детекторі 0,1 мм). Запис дифрактограм здійснювався безперервному (швидкість зйомки до 1 град/хвилину) та (у випадку розрахунку структури) дискретному режимі: крок сканування  $0,03^\circ$ , час експозиції у кожній точці 8 сек. Інтервал кутів дифракційних спектрів ( $2\theta$ ) для фазового аналізу становив  $20^\circ - 70^\circ$ , дифракційні спектри для розрахунку кристалічної структури одержували в повному кутовому інтервалі.

Керування процесом зйомки та збору інформації (на магнітні носії) здійснювалося за допомогою автоматизованої системи, яка складається як із стандартного заводського обладнання (рентгенівський дифрактометр ДРОН-3, персональний комп'ютер IBM PC AT), так і оригінальних складників (інтерфейси спряження, програмне забезпечення інтерфейсів спряження, комплекси прикладних програм).

Первинна обробка дифракційних спектрів (визначення положення центру ваги  $K\alpha_1$  піку та його інтегральної інтенсивності) виконувалась за методом повнопрофільного аналізу. Реалізовані програми первинної математичної обробки рентгенівських дифракційних спектрів передбачають інтерполяцію експериментальних дифракційних максимумів математичними кривими, за якими визначаються положення центрів ваги піків (скоректовані за внутрішнім стандартом), їх інтегральні інтенсивності та напівширини, а також формування файлів інформації для проведення фазового аналізу, машинного індексування, розрахунку кристалічної структури, тощо.

Завдяки коректній математичній обробці експериментального профілю дифракційного відбиття (фрагмента спектру), пакет програм із первинної обробки дає змогу визначити положення центрів ваги піків із похибкою  $\pm (0,001 - 0,005)^\circ$ , а інтегральні інтенсивності - з похибкою  $\pm (5 - 15)\%$ .

Рентгенівський фазовий аналіз проводили за спеціальним комплексом програм [163] із використанням банку еталонних дифракційних спектрів. Еталонні дифракційні спектри розраховували за літературними даними про кристалічну структуру сполук базисних систем.

У програмі з фазового аналізу передбачена можливість графічного співставлення експериментального спектру досліджуваного зразка з дифракційним спектром еталону, аналітичного співставлення міжплощинних відстаней спектру зразка та еталону, уточнення за методом найменших квадратів періодів кристалічної решітки кожної фазової складової, для якої проводиться ідентифікація.

Використання значень інтенсивностей спектрів еталонів дозволяє графічно та аналітично виділяти (віднімати) з експериментального спектра зразка дифракційні спектри кожної проідентифікованої фазової складової, що дає змогу в результаті отримувати спектр-залишок. Критерієм коректності проведення фазового аналізу є фоновий спектр-залишок, на якому (в межах похибки) інтенсивність можливих дифракційних відбиттів зливається з фоном.

Відносна похибка визначення періодів кристалічної решітки фазових складових не перевищувала 0,03%.

В роботі використаний машинний метод індексування дифракційних спектрів полікристалічних речовин на основі алгоритмів, які дозволяють експериментальним значенням міжплощинних відстаней ( $1/d^2$ ) відбиттів поставити у відповідність “кристалографічні” координати атомних сіток (тобто індекси Мюллера  $h, k, l$ ), які їх спричиняють. Ці математичні алгоритми базуються на методі Іто і реалізовані в комплексі програм [16], які після відповідної обробки було включено в автоматизовану систему [163].

Експериментальна інформація про дифракційний спектр, який піддається процедурі індексування, вводилася в комп'ютер у вигляді двох упорядкованих за  $2\theta$  ( $2\theta$ -кути дифракції, які визначено в результаті первинної обробки експериментальних спектрів) масивів: основного та додаткового. Основний масив формується з відбиттів, належність яких до досліджуваної сполуки не викликає сумніву. За елементами цього масиву визначається множина елементарних комірок, які забезпечують ідентифікування всіх відбиттів фази, а за відповідним критерієм [164] із цієї множини відбирається оптимальний трансляційний паралелепіпед. Використовуючи інформацію

про симетрію й тип паралелепіпеда, а також систематику погасань дифракційних відбиттів, в комплексі програм визначаються ймовірні групи симетрії.

Коректний дифракційний спектр, координати відбиттів якого задовольняють нерівності:

$$Q_{\max}^{3/2} > 3Z \sum_{i=1}^n \sqrt{Q_i} \Delta Q_i$$

( $Q_i$ ,  $\Delta Q_i$ -елемент масиву  $1/d^2$  та похибка його визначення,  $Q_{\max}$ -останній елемент масиву,  $Z$ -величина, що враховує умови погасання) дозволяє визначити трансляційний паралелепіпед Браве, періоди якого лімітуються співвідношенням:

$$V < \alpha n_{\text{експ.}} / 4 \sum_{i=1}^n \sqrt{Q_i} \cdot \Delta Q_i$$

( $\alpha = 48, 24, 16, 8, 4, 2$  відповідно для кубічної, гексагональної, тетрагональної, ромбічної, моноклінної та триклінної сингоній).

Комплекс програм з індексування складається із серії підпрограм, п'ять із яких дають змогу за допомогою використання методу Іто виконати процедуру індексування дифракційних відбиттів речовини у припущенні належності кристалічної ґратки до кубічної, тетрагональної, гексагональної, ромбічної або моноклінної сингоній відповідно, визначити дифракційний клас симетрії і за методом найменших квадратів уточнити періоди кристалічної решітки.

Пошук структур - аналогів для досліджуваних сполук здійснювали за допомогою банку даних структурних типів неорганічних речовин (якщо в результаті машинного індексування вдалося визначити метрику та симетрію елементарної решітки), або за допомогою банку даних графічних образів дифракційних спектрів структурних типів неорганічних речовин.

Перевірку структурних моделей, уточнення за методом найменших квадратів координатних та теплових параметрів структури, параметрів текстури [165] виконували за допомогою комплексу програм [166], що адаптований до застосування в рамках автоматизованої системи збирання, обробки та інтерпретації рентгенівських дифракційних даних [163].

Вхідну інформацію для роботи комплексу формують значення інтегральних інтенсивностей відбиттів та положення центрів ваги піків, які одержані в результаті первинної обробки спектрів, а також розраховані (за визначеними періодами решітки й

групою симетрії) значення всіх можливих кутів відбиттів та індексів площин ( $hkl$ ), що формують ці відбиття.

Коректність проведених розрахунків контролювали в графічному режимі за співпаданням експериментального та розрахованого дифракційних спектрів сполуки, а також за значенням фактору розбіжності  $R_I$ :

$$R_I = \frac{\sum_{hkl} |I(hkl)_{експ} - I(hkl)_{теор}|}{\sum_{hkl} I(hkl)_{експ}}$$

де  $I(hkl)_{теор}$  - розрахована інтенсивність відбиття,  $I(hkl)_{експер}$  - експериментальна інтенсивність відбиття,  $hkl$  - індекси площин.

Термогравіметричні дослідження проведені на дериватографі типу Q-1500 у динамічному режимі із швидкістю нагріву до 10 град/хв. Маса досліджуваного зразку складала 0,2 – 0,4 грама, в якості еталонної речовини використовувався  $Al_2O_3$ . Похибка при визначенні температури теплових ефектів не перевищувала 5 К.

Метод генерації другої оптичної гармоніки лазерного випромінювання широко використовується для виявлення сегнетоелектричних фаз і для визначення квадратичної оптичної чутливості нецентросиметричних кристалів (у центросиметричних неполярних кристалах нелінійна поляризація другого порядку дорівнює нулю). Детальний опис методу генерації другої гармоніки лазерного випромінювання полікристалічними зразками наведено в [167], а принципова схема застосованої в даній роботі установки на рис. 2.1.

ІЧ спектри полікристалічних зразків записані за допомогою спектрофотометра UR – 20 у таблетках із KBr. Дослідження оптичної густини розчинів здійснювалося на спектрофотометрі СФ-16, а виміри рН розчинів на рН-метрі рН – 150М.

Створення залишкової поляризації в керамічних зразках (дисках) фаз  $Ca_5TiNb_4O_{17}$  із ШПС проводили методом термополяризації за допомогою притиснутих електродів з алюмінію і діелектричних лавсанових прокладок товщиною 7,5 мкм ( $\epsilon = 2,3-2,8$ ,  $\rho > 10^{16}$  Ом см) при температурі 493 К, напруженості електричного поля  $E_n = 8 - 25$  кВ/см і витримці  $\tau_n = 2$  години з наступним охолодженням дисків під полем. Величину поверхневого потенціалу зовнішнього поля виміряли компенсаційним методом.

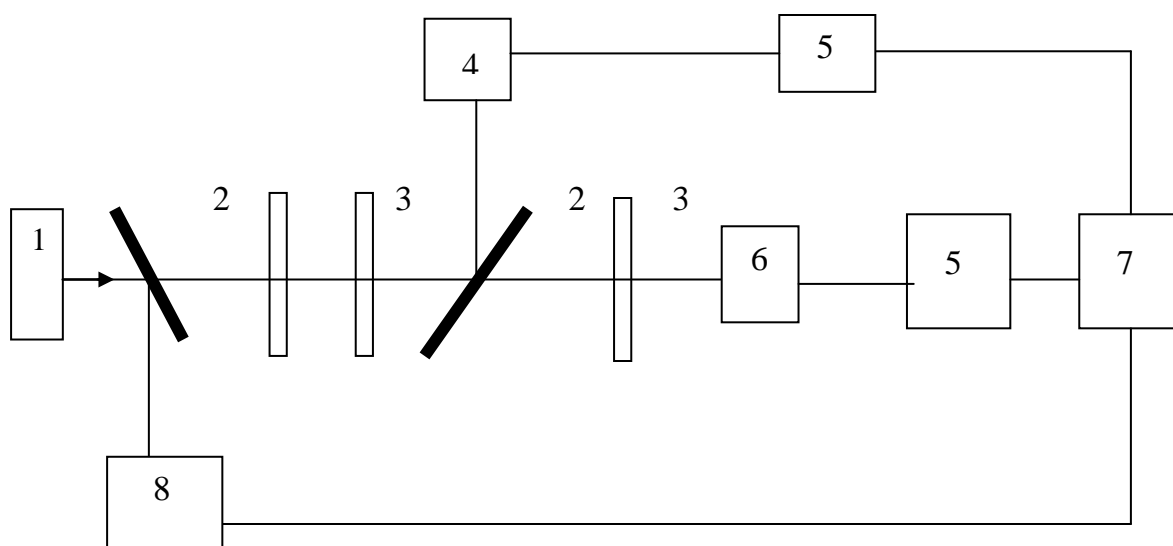


Рис. 2.1. Схема установки для дослідження генерації другої оптичної гармоніки лазерного випромінювання (1 – лазер на ітрій-алюмінієвому гранаті, активованому іонами  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\lambda = 1,06 \cdot 10^{-6}$  м, частота повторювання 12,5 Гц у режимі модуляції добротності), 2 – світлоділильні пластини, 3 – світлофільтри, 4 – еталон, 5 – ФЕУ, 6 – кювета з досліджуваним зразком, 7 – региструючий пристрій (блоки амплітудного перетворення, частотоміри, самописці), 8 – фотодіод).

Джерелами збудження свічення досліджуваних зразків виступали: лазер ИЛГИ-501 (довжина хвилі збудуючого випромінювання  $\lambda = 337,1$  нм) та монохроматизоване випромінювання ксенонових ламп ДКсЕл-1000 та ДКсЕл-150 (як селектуючий пристрій був використаний подвійний монохроматор ДМР-4 та ґратковий монохроматор МДР-12).

Спектри люмінесценції досліджувалися на спектрометрах МДР-23 та ДФС-12. Для зменшення фонового засвічування та вирізання другого порядку люмінесценції використовувались абсорбційні скляні фільтри.



### РОЗДІЛ 3

## ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМІВ СИНТЕЗУ П'ЯТИШАРОВИХ ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ СПОЛУК ТА ФАЗ ТИПУ $A_5B_5O_{17}$ ІЗ СУМІСНООСАДЖЕНИХ КОМПОНЕНТІВ

### 3.1. Механізми утворення індивідуальних п'ятишарових сполук типу $A_5B_5O_{17}$

Механізми утворення шаруватих перовскітоподібних сполук і деякі властивості матеріалів на їх основі [168, 169], залежать від способу їх синтезу. Доцільність одержання оксидних сполук і матеріалів за допомогою хімічних бездифузійних методів синтезу встановлена досить давно і визначається рядом явних переваг, які властиві цьому методу, а саме: низькі температури синтезу, високі гомогенність, дисперсність, спіклівість та стехіометричність кінцевого продукту, можливість абсолютно рівномірного розподілу легуючих домішок та висока відтворюваність властивостей одержаних зразків. Все це дозволяє віднести хімічні методи синтезу до найбільш економічних і перспективних [5, 70, 74-80].

Одним з найбільш поширених хімічних методів синтезу є метод сумісного осадження компонентів (СОК), принцип якого полягає в сумісному осадженні нерозчинних, термічно нестійких продуктів у вигляді сумісноосаджених гідроксидів (СОГ), гідроксикарбонатів (СОГК), гідроксиоксалатів (СОГО) і їх подальшій термообробці. Застосування різних типів осаджувачів при одержанні оксидних функціональних матеріалів може суттєво змінювати послідовність фазових перетворень їх синтезу і, відповідно, впливати на їх характеристики, тому актуальність дослідження механізмів утворення шаруватих перовскітоподібних сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  при використанні різнотипних осаджувачів не викликає ніяких сумнівів.

На час початку наших досліджень були відомі механізми синтезу із систем СОК лише двох п'ятишарових сполук, а саме  $CaLa_4Ti_5O_{17}$  із СОГК та  $La_5Ti_4FeO_{17}$  із СОГ. Обмежений та несистемний характер даних щодо механізмів синтезу п'ятишарових сполук типу  $A_5B_5O_{17}$  суттєво ускладнював їх порівняльний аналіз і не давав змоги встановити оптимальні умови хімічного синтезу цього класу сполук. Тому, однією із основних задач цієї роботи було визначення механізмів утворення п'ятишарових

представників сімейства сполук  $A_nB_nO_{3n+2}$  із різнотипних систем СОК та аналіз залежностей характеру фазових перетворень від хімічної природи осаджувача.

### 3.1.1. Особливості утворення індивідуальних п'ятишарових сполук типу $A_5B_5O_{17}$ із сумісноосаджених гідроксикарбонатів

Як об'єкти дослідження були вибрані п'ятишарові сполуки із різними типами атомів в А – і В – позиціях ШПС, зокрема: ніобатотитанати стронцію і кальцію  $Sr_5TiNb_4O_{17}$ ,  $Ca_5TiNb_4O_{17}$ , титанат стронцію-лантану  $SrLa_4Ti_5O_{17}$  і титаноферит лантану  $La_5Ti_4FeO_{17}$ .

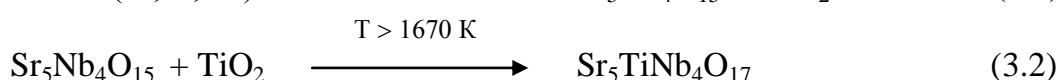
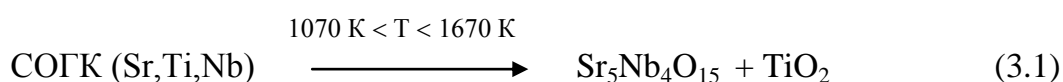
Результати рентгенографічного дослідження зразків шихти СОГК із співвідношенням  $Sr : Ti : Nb = 5 : 1 : 4$ , що пройшли послідовну ізотермічну (крок 100 К,  $\tau = 2$  години) термообробку в інтервалі температур 870 – 1670 К (додаток А.1), показали двостадійність механізму утворення п'ятишарової сполуки  $Sr_5TiNb_4O_{17}$ .

Однак як тип проміжних кристалічних продуктів, так і спосіб формування з них ШПС  $Sr_5TiNb_4O_{17}$  виявилися суттєво відмінним від раніше відомих даних для п'ятишарових сполук  $A_5B_5O_{17}$ .

Первинний безкарбонатний кристалічний продукт при термообробці  $Sr$ ,  $Ti$ ,  $Nb$  – вмісної шихти СОГК утворюється при 1170 К і представляє собою суміш фази на основі сполуки  $Sr_5Nb_4O_{15}$ , що належить до іншого, ніж  $A_nB_nO_{3n+2}$ , сімейства сполук із ШПС загального складу  $A_nB_{n-1}O_{3n}$ , із незначною кількістю фази на основі рутильної модифікації  $TiO_2$ .

Подальше підвищення температури послідовної термообробки аж до 1570 К не призводить до змін у фазовому складі первинного кристалічного продукту. Утворення п'ятишарової сполуки  $Sr_5TiNb_4O_{17}$  починається лише при  $T > 1570$  К, однак при послідовному режимі термообробки шихти СОГК для отримання однофазного зразка  $Sr_5TiNb_4O_{17}$  необхідне використання досить високих ( $> 1670$  К) температур.

Отримані дані свідчать про наступну схему фазових перетворень при послідовній термообробці  $Sr$ ,  $Ti$ ,  $Nb$  – вмісної шихти СОГК:



Температура початку стадії утворення п'ятишарового  $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  виявилася на  $\sim 100 - 200$  К вищою відповідних температур при хімічному синтезі з систем СОГК решти, досліджених до теперішнього часу, сполук  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$  із ШПС. Відмічена відмінність обумовлена, очевидно, фазовим складом Sr, Ti, Nb - вмісних проміжних кристалічних продуктів, а саме значними труднощами перебудови структури при переході від катіондефіцитної ШПС  $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  (сімейство сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$  [170]) до побудованої іншим чином ШПС  $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  (сімейство сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ ). Вищенаведене припущення підтверджується тим, що при “ударному” режимі термообробки (прокалка зневодненої рентгеноаморфної шихти СОГК відразу при  $T > 1570$  К) практично чистий  $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  отримується вже при 1670 К ( $\tau = 2$  години). Другий реалізований нами, шлях отримання  $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ , що містить незначні кількості домішок - плавлення двухфазного зразка (фаза на основі  $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  + фаза на основі  $\text{TiO}_2$ ) у полум'ї киснево-метанового пальника з наступним загартуванням крапель розплаву на холодній підложці.

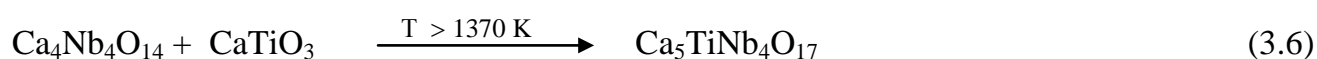
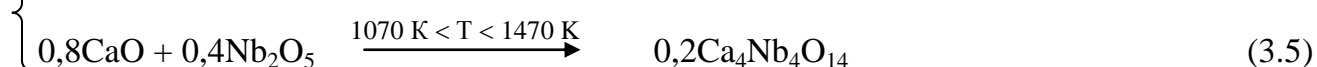
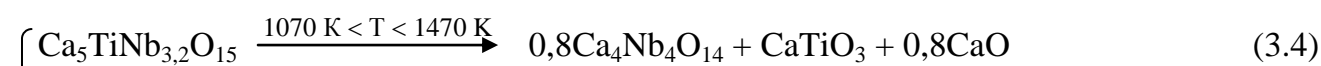
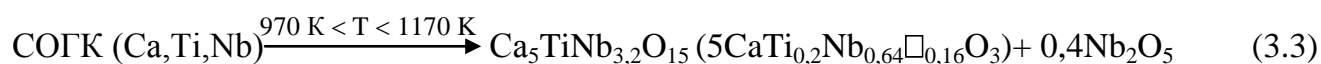
При термообробці Ca, Ti, Nb – вмісної шихти СОГК із співвідношенням  $\text{Ca} : \text{Ti} : \text{Nb} = 5 : 1 : 4$  первинний кристалічний безкарбонатний продукт, що утворюється при 1070 К, є двухфазним і складається з основної фази із структурою кубічного перовскіту (ПС) і невеликої кількості фази на основі  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (додаток А.2).

Співставлення закономірностей заповнення катіонних і аніонних позицій у сполуках і фазах загального складу  $\text{ABO}_3$  із структурою ПС [171], результатів рентгенофазового аналізу і співвідношення Ca, Ti, Nb у шихті СОГК (5 : 1 : 4) дає підстави для висновку про те, що вищезгадана фаза із структурою типу ПС представляє собою твердий розчин наближеного складу  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_{3,2}\text{O}_{15}$  (80 мол. %  $\text{CaNb}_{4/5}\text{O}_3$  и 20 мол. %  $\text{CaTiO}_3$ ) з вакансіями в В – позиції ( $\text{CaTi}_{0,2}\text{Nb}_{0,64}\square_{0,16}\text{O}_3$ ) структури ПС.

Подальше підвищення температури термообробки двофазних (ПС +  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) зразків до 1170 К призводить до появи відбиттів фази з чотиришаровою перовскітоподібною структурою, періоди елементарної комірки якої виявилися дуже близькими до таких для  $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$  ( $a = 0,3840(2)$  нм,  $b = 2,642(3)$  нм,  $c = 0,5503(2)$  нм) і практично постійні в інтервалі температур 1170 – 1570 К. При цьому вміст цієї фази в багатофазних зразках при температурах їх термообробки більших 1370 К зменшується в декілька разів.

При 1470 К зафіксована поява перших, найбільш інтенсивних відбиттів п'ятишарової сполуки  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ , а подальше збільшення температури термообробки до 1670 К збільшує її кількісний вміст в зразках за 90% (додаток А.2).

Отриманні дані про залежності якісного і кількісного складу отриманих фаз від температури термообробки дозволяють зробити висновок про наступну послідовність фазових перетворень при утворенні п'ятишарового  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  із шихти СОГК:



В інтервалі температур  $1070 \text{ K} < T < 1470 \text{ K}$  відбувається розклад первинної кристалічної дефектної перовскітної фази  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_{3,2}\text{O}_{15}$ , одним із продуктів якого є чотиришаровий  $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$  (реакція (3.4)). Паралельно ця сполука утворюється шляхом взаємодії  $\text{CaO}$  і  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (3.5), що утворилися, в свою чергу, за реакціями (3.3) і (3.4).

Безпосередній синтез п'ятишарового  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  відбувається при  $T > 1370 \text{ K}$  шляхом взаємодії (3.6) між чотиришаровим  $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$  і  $\text{CaTiO}_3$ , що утворився за реакцією (3.4).

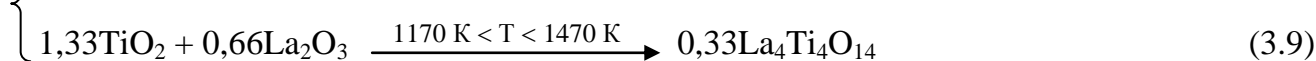
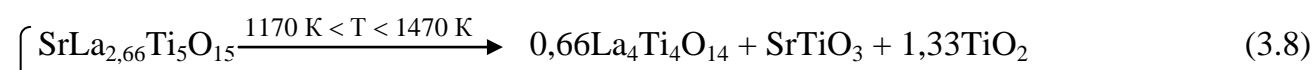
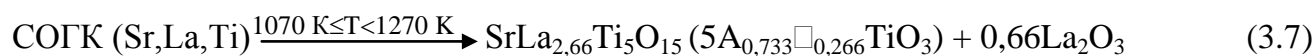
Чистий, бездомішковий  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  синтезується при використанні "ударного" (прожарювання зневодненої рентгеноаморфної шихти СОГК відразу при  $T > 1570 \text{ K}$ ) режиму термообробки шихти СОГК, який максимально зменшує час її знаходження при "середніх" (1170 – 1570 К) температурах.

Характер фазових перетворень при послідовній термообробці шихти СОГК із співвідношенням  $\text{Sr} : \text{La} : \text{Ti} = 1 : 4 : 5$  виявився багато в чому схожим із таким для  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Nb}$  – вмісної шихти СОГК. Результати рентгенографічного дослідження послідовно термооброблених в інтервалі температур 870 – 1670 К зразків шихти СОГК із співвідношенням  $\text{Sr} : \text{La} : \text{Ti} = 1 : 4 : 5$  показали наявність при низьких (870 – 1070 К) температурах оксикарбонатів лантану. Первинними ж безкарбонатними продуктами прожарювання вказаної шихти СОГК є фаза із структурою типу кубічного перовскіту та  $\text{La}_2\text{O}_3$  (додаток А.3).

Аналіз результатів досліджень області існування дефектних перовскітних фаз у системах  $\text{Ln}_{2/3}\text{TiO}_3 - \text{A}^{\text{II}}\text{TiO}_3$  [75,77,172-177] (зокрема, характеру деформації перовскітової ґратки, величин періодів елементарних комірок та термостійкості дефектних перовскітних фаз) дозволив зробити висновок, що вищезгадана (додаток А.3) фаза із структурою типу кубічного перовскіту являє собою твердий розчин зі складом близьким до  $\text{SrLa}_{2,66}\text{Ti}_5\text{O}_{15}$  (80 мол. %  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  і 20 мол. %  $\text{SrTiO}_3$ ) з вакансіями в А - позиції ( $\text{A}_{0,733}\square_{0,266}\text{TiO}_3$ ). Більша (в порівнянні з  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ ) термостійкість фази  $\text{SrLa}_{2,66}\text{Ti}_5\text{O}_{15}$  обумовлена зменшенням кількості вакансій у дефектній перовскітній структурі при входженні в неї атомів стронцію за схемою:  $2/3\text{La} \rightarrow \text{Sr}$ .

Термообробка двофазних (ПС +  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) зразків при 1270 К приводить до зникнення вільного оксиду лантану та появи фази з чотиришаровою перовскітоподібною структурою. Періоди елементарної комірки вказаної фази дуже близькі до таких для  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  ( $a = 0,7785(4)$  нм,  $b = 2,567(1)$  нм,  $c = 0,5525(3)$  нм) і майже постійні в усьому температурному інтервалі її існування, хоча вміст цієї фази в багатофазних зразках поступово зменшується при зростанні температури їх термообробки вище 1370 К. Поява перших відбиттів п'ятишарової сполуки  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  зафіксована при 1470 К, подальше зростання температури термообробки зразків збільшує її кількісний вміст за 90% при 1670 К.

Спираючись на аналіз вищенаведених даних температурних залежностей якісного й кількісного складу та співставлення величин періодів елементарних комірок одержаних фаз (додаток А.3), процес утворення  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  із шихти СОГК можна виразити слідуючими рівняннями:



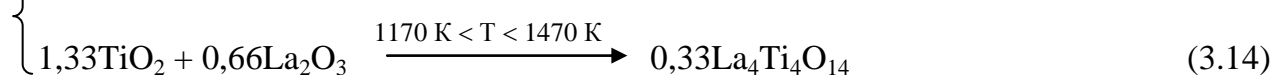
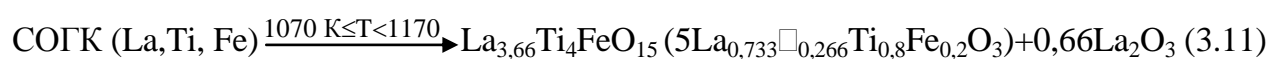
При  $1170 \text{ K} < T < 1470 \text{ K}$  відбувається одночасне утворення чотиришарового  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  за двома реакціями: шляхом термічного розкладу фази  $\text{SrLa}_{2,66}\text{Ti}_5\text{O}_{15}$  із структурою дефектного перовскіту (реакція (3.8)) та шляхом взаємодії оксидів лантану

й титану (3.9), які, у свою чергу, утворилися за реакціями (3.7) і (3.8). Утворення п'ятишарового  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  відбувається при  $T > 1370 \text{ K}$  шляхом взаємодії (3.10) між  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  і  $\text{SrTiO}_3$ .

Слід відзначити, що неповнота синтезу  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ , навіть після двогодинного прожарювання при  $1670 \text{ K}$  продуктів послідовної термообробки шихти СОГК, викликана, очевидно, труднощами протікання гетерогенних дифузійних процесів взаємодії між  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  і  $\text{SrTiO}_3$  і обумовлена специфікою саме послідовного режиму термообробки шихти СОГК. Застосування „ударного” режиму її термообробки, при якому шихта СОГК після її зневоднення одразу термообробляється при  $1670 \text{ K}$  протягом двох годин, дозволяє синтезувати чисту індивідуальну п'ятишарову сполуку  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ . Періоди елементарної комірки її ШПС ( $a = 0,39113(8) \text{ нм}$ ,  $b = 3,1338(8) \text{ нм}$ ,  $c = 0,5538(1) \text{ нм}$ ) практично (в межах похибки визначення) співпадають з відповідними значеннями в зразках, що одержані шляхом послідовної термообробки шихти СОГК (додаток А.3).

При одержанні  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  з СОГК первинний безкарбонатний продукт на основі кубічного перовскіту і  $\text{La}_2\text{O}_3$  фіксується при температурі  $1070 \text{ K}$  і, на відміну від дефектного (з вакансіями як в А- так і в В- позиціях) перовскіту одержаного з СОГ [176], являє собою твердий розчин із складом близьким до  $\text{La}_{3,66}\text{Ti}_4\text{FeO}_{15}$  (80 мол. %  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  і 20 мол.%  $\text{LaFeO}_3$ ) з вакансіями лише в А – позиції структури перовскіту -  $\text{La}_{0,73}\square_{0,27}\text{Ti}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ .

При  $1070 \text{ K} < T < 1370 \text{ K}$  відбувається утворення чотиришарового  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  одночасно за двома реакціями (схема, додаток А.4): шляхом термічного розкладу фази  $\text{La}_{3,66}\text{Ti}_4\text{FeO}_{15}$  зі структурою дефектного перовскіту (реакція (3.12)) і шляхом взаємодії оксидів лантану і титану (3.14), які, в свою чергу, утворилися згідно реакцій (3.11) та (3.12). Утворення п'ятишарового  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  починається при температурі  $T > 1270 \text{ K}$  шляхом взаємодії (3.15) між  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  і  $\text{LaFeO}_3$ .



### 3.1.2. Особливості утворення індивідуальних п'ятишарових сполук типу $A_5B_5O_{17}$ із сумісноосаджених гідроксиоксалатів

В якості об'єктів дослідження були вибрані п'ятишарові сполуки із різнотипними атомами як в А – так і В – позиціях ШПС, зокрема: титанат кальцію-лантану  $CaLa_4Ti_5O_{17}$ , титанат стронцію-лантану  $SrLa_4Ti_5O_{17}$  і титаноферит лантану  $La_5Ti_4FeO_{17}$ .

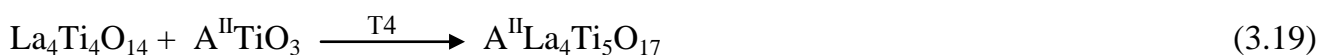
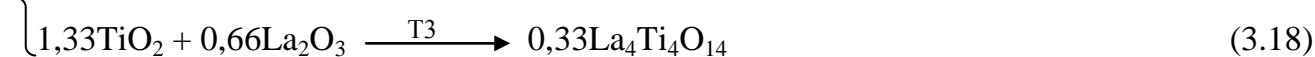
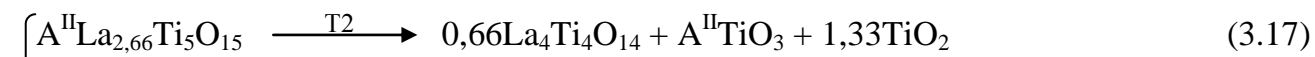
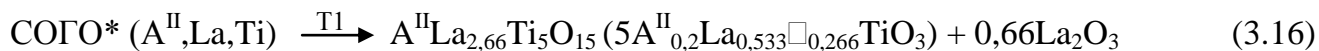
Результати рентгенографічного дослідження продуктів послідовної термообробки шихти СОГО із співвідношенням  $A^{II} : La : Ti = 1 : 4 : 5$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) показали наявність оксикарбонатів лантану в зразках прожарених при низьких (870 - 970 K) температурах, що обумовлено процесами дегідратації та карбонізації гідроксиоксалатної шихти. Підвищення температури термообробки до 1070 K призводить до утворення фази із структурою типу кубічного перовскіту (ПС) та  $La_2O_3$  (додаток А.5, А.6).

Аналіз співвідношення металів у шихті СОГО, складів відомих дефектних перовскітних фаз у системах  $Ln_{2/3}TiO_3 - A^{II}TiO_3$ , типу сингонії і величин періодів їх елементарних комірок, а також закономірностей заповнення кристалографічних позицій в структурі перовскіту [171, 176] дозволяє зробити висновок, що вищезгадана фаза із структурою типу кубічного перовскіту являє собою твердий розчин зі складом близьким до  $A^{II}La_{2,66}Ti_5O_{15}$  (80 мол. %  $La_{2/3}TiO_3$  і 20 мол.%  $A^{II}TiO_3$ ) з вакансіями в А - позиції перовскіту ( $A^{II}_{0,2}La_{0,533}\square_{0,266}TiO_3$ ). Зменшення числа вакансій у дефектній перовскітній структурі при входженні в неї атомів лужноземельного металу за схемою:  $2/3La \rightarrow A^{II}$  обумовлює відносно (в порівнянні з  $La_{2/3}TiO_3$ ) підвищену термостійкість фаз  $A^{II}La_{2,66}Ti_5O_{15}$ .

При підвищенні температури термообробки двохфазних (ПС +  $La_2O_3$ ) зразків обох складів вище 1170 K вільний оксид лантану зникає та з'являються відбиття фази із чотиришаровою перовскітоподібною структурою, періоди елементарної комірки якої дуже близькі до таких для  $La_4Ti_4O_{14}$  ( $a = 0,7785(4)$  нм,  $b = 2,567(1)$  нм,  $c = 0,5525(3)$  нм) і майже постійні в усьому температурному інтервалі її існування, хоча вміст цієї фази в багатофазних зразках з ростом температури зменшується у декілька разів. Поява найбільш інтенсивних відбиттів п'ятишарових сполук  $CaLa_4Ti_5O_{17}$  та  $SrLa_4Ti_5O_{17}$  зафіксована при 1370 K, а подальше збільшення температури термообробки вище 1570 K збільшує її кількісний вміст аж до 100%.

Аналіз вищенаведених даних температурних залежностей якісного й кількісного складу продуктів послідовної термообробки та співставлення величин періодів

елементарних комірок одержаних фаз (додаток А.5, А.6) дає підстави для висновку, що процес утворення  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  та  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  з шихти СОГО відбувається за рівняннями, які наведені на схемі:



\* - числові значення температурних інтервалів фазових перетворень (T1, T2, T3, T4) наведені в таблиці 3.1.

Як видно зі схеми та табл. 3.1, при  $T > 1170$  К відбувається утворення чотиришарового  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  внаслідок руйнування дефектного перовскіту  $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_{2,66}\text{Ti}_5\text{O}_{15}$  (реакція 3.17) та взаємодії між оксидами лантану та титану (реакція 3.18), які, в свою чергу, утворилися за реакціями (3.16) і (3.17). Утворення п'ятишарових сполук  $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) відбувається при  $T > 1270$  К шляхом твердофазної взаємодії (3.19) між чотиришаровим  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  і  $\text{A}^{\text{II}}\text{TiO}_3$  (“дорощування” п'ятого шару перовскітом  $\text{A}^{\text{II}}\text{TiO}_3$ ).

Термогравіметричний аналіз повітряносухої шихти СОГО із співвідношенням  $\text{La} : \text{Ti} : \text{Fe} = 5 : 4 : 1$  (рис. додатка А.8.1) показав наявність на дериватограмах двох чітких ендотермічних ефектів. Перший в інтервалі температур 370 – 430 К з максимумом при 410 – 420 К, другий в інтервалі температур 440 – 490 К з максимумом 470 – 480 К обидва супроводжуються втратою маси і як показали дослідження ІЧ спектрів La, Ti, Fe - шихти СОГО, при цих температурах, обумовлені видаленням води і розкладом гідроксиоксалатів металів відповідно. У діапазоні температур 570 – 1170 К екзоефекти (рис. додатка А.8.1), які можна було б віднести до кристалізації продуктів відсутні. Проте результати рентгенофазового аналізу вказують на наявність при температурі 1070 К кристалічного первинного безкарбонатного продукту на основі кубічного перовскіту та  $\text{La}_2\text{O}_3$  (додаток А.7).

Склад перовскітної фази у цьому випадку є близьким до  $\text{La}_{3,66}\text{Ti}_4\text{FeO}_{15}$ , а за своєю природою вона є твердим розчином (80 мол. %  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  і 20 мол.%  $\text{LaFeO}_3$ ) з

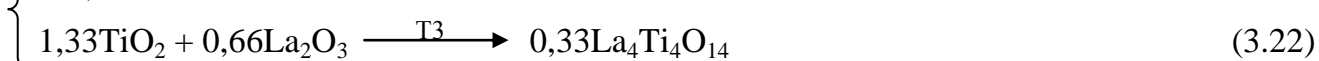
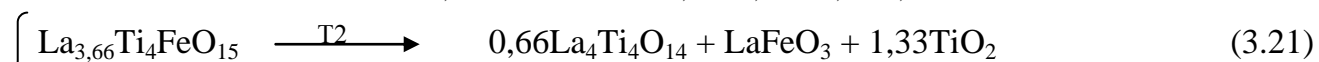
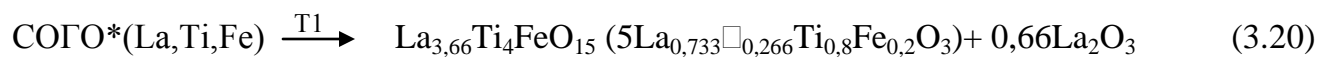


Таблиця 3.1.

Температурні інтервали фазових перетворень при синтезі  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  та  $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) послідовною (крок 100 К) термообробкою шихти СОГО і СОГК.

Сполука	Шихта	T(1), К	T(2), К	T(3), К	T(4), К
$\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$	СОГО	$970 < T < 1170$	$1070 < T < 1270$	$1070 < T < 1270$	$T > 1170$
	СОГК	$970 < T < 1170$	$1070 < T < 1370$	$1070 < T < 1370$	$T > 1270$
$\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	СОГО	$970 < T < 1270$	$1170 < T < 1370$	$1170 < T < 1370$	$T > 1270$
	СОГК [176]	$1070 < T < 1470$	$1370 < T < 1520$	$1370 < T < 1520$	$T > 1470$
$\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	СОГО	$970 < T < 1270$	$1170 < T < 1370$	$1170 < T < 1370$	$T > 1270$
	СОГК	$1070 < T < 1270$	$1170 < T < 1470$	$1170 < T < 1470$	$T > 1370$

вакансіями в А - позиції структури перовскіту -  $\text{La}_{0,73}\square_{0,27}\text{Ti}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ . Решта фазових перетворень при синтезі  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  з СОГО також виявилась аналогічною таким при синтезі  $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) із СОГО (додаток А.5, А.6), а їх послідовність наведена на схемі.



\* - числові значення температурних інтервалів фазових перетворень (T1, T2, T3, T4) наведені в таблиці 3.1.

При підвищенні температури до 1170 К вільний  $\text{La}_2\text{O}_3$  зв'язується з  $\text{TiO}_2$  (реакція 3.22 на схемі), що утворився в наслідок руйнування  $\text{La}_{3,66}\text{Ti}_4\text{FeO}_{15}$  на фази на основі чотиришарового  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ,  $\text{TiO}_2$  та  $\text{LaFeO}_3$  (реакція 3.21). Утворення п'ятишарової сполуки  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  починається при 1270 К шляхом взаємодії між  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  і  $\text{LaFeO}_3$  (реакція 3.23), а її вміст у багатофазних зразках із збільшенням температури термообробки поступово зростає до 100 % при 1570 К.

Співставлення отриманих у цій роботі та раніше відомих даних [176] показало існування різних механізмів формування п'ятишарових сполук  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$  із шихти сумісноосаджених компонентів.

Зокрема, механізми формування сполук  $A^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) та  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  із шихт СОГО та СОГК мають подібний характер і включають однотипні стадії утворення первинних кристалічних продуктів (фаза із структурою дефектного перовскіту загального складу  $\text{A}_{0,733}\square_{0,266}\text{BO}_3$  та  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), проміжних продуктів (чотиришарова сполука  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  і перовскіт  $\text{ABO}_3$ ) та кінцеву стадію твердофазної взаємодії проміжних продуктів із утворенням п'ятишарових сполук загального складу  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ . Таку подібність можна пояснити тим, що на початковій стадії термообробки рентгеноаморфної шихти СОГО відбувається процес її часткової карбонізації з подальшою, типовою для СОГК, послідовністю формування п'ятишарової ШПС, хоча температурні інтервали відповідних фазових перетворень при термообробці шихт СОГО і СОГК можуть суттєво (на сотні градусів) відрізнятись.

Як видно з додатків А.5 - А.7 та таб. 3.1, мінімальні температури утворення первинних безкарбонатних кристалічних продуктів із шихти СОГО досить близькі для всіх досліджуваних складів і знаходяться між 970 К і 1070 К. У цьому ж інтервалі лежить мінімальна температура утворення первинних безкарбонатних кристалічних продуктів із La, Ti, Fe – вмісної шихти СОГК, а аналогічні температури для Ca, La, Ti - і Sr, La, Ti – вмісних шихт СОГК лежать в інтервалі 1070 – 1170 К [176], що дещо вище у порівнянні із шихтою СОГО. Такі термічні відмінності викликані, очевидно, більш високою термостійкістю карбонатів лужноземельних металів у порівнянні із їх оксалатами. Низька ж термостійкість карбонатів лантану поряд із високою реакційною здатністю оксиду заліза очевидно обумовлюють відносно низьку мінімальну температуру утворення дефектного перовскіту  $\text{La}_{0,733}\square_{0,266}\text{Ti}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$  із шихти СОГК (табл. 3.1).

Оскільки основою структури типу перовскіту є кисневооктаедричний тривимірний каркас, то одночасне розміщення різновалентних атомів в В – позиції перовскіту повинно значно сильніше ослаблювати структуру, ніж наявність таких атомів в кубооктаедричних позиціях перовскіту. Дійсно, при послідовній термообробці шихт СОГК і СОГО найвищі температури початку розкладу первинних кристалічних дефектних перовскітів зафіксовані для Ca -, Sr – вмісних зразків складу  $\text{Ca}(\text{Sr})_{0,2}\text{La}_{0,533}\square_{0,266}\text{TiO}_3$  ( $> 1170$  К), а найменш термостійким виявився залізовмісний дефектний перовскіт складу  $\text{La}_{0,733}\square_{0,266}\text{Ti}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ , який починає розкладатися вже при  $T > 1070$  К.

Найбільш цікавим виявився факт зниження як температур початку утворення п'ятишарових сполук  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) та  $La_5Ti_4FeO_{17}$  (табл. 3.1), так і температур завершення синтезу  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  із систем СОГО у порівнянні із системами СОГК. Так, для одержання однофазних зразків  $CaLa_4Ti_5O_{17}$  із СОГК та СОГО необхідні  $T > 1570$  К [176] і  $T > 1470$  К відповідно (додаток А.5), а повнота синтезу  $SrLa_4Ti_5O_{17}$  із шихти СОГО досягається при  $1570$  К  $< T < 1670$  К (додаток А.6), в той час як для одержання однофазного  $SrLa_4Ti_5O_{17}$  шляхом послідовної термообробки СОГК необхідні температури більші  $1670$  К. Оскільки хімічний склад проміжних продуктів, при взаємодії яких безпосередньо утворюються п'ятишарові сполуки типу  $A_5B_5O_{17}$  не змінний для СОГО і СОГК, то можна припустити, що зазначений факт обумовлений дифузійним твердофазним характером взаємодії проміжних продуктів. Розміри мікрочастин проміжних продуктів, які є значно меншими у випадку використання СОГО обумовлюють більш високу активність отриманих із шихти СОГО чотиришарових  $La_4Ti_4O_{14}$  та  $A^{II}TiO_3$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) або  $LaFeO_3$ .

### 3.1.3. Особливості утворення індивідуальних п'ятишарових сполук та фаз типу $A_5B_5O_{17}$ із сумісноосаджених гідроксидів

Крім вищеописаного, можливий і принципово інший механізм утворення п'ятишарової ШПС сполук типу  $A_5B_5O_{17}$ , який має місце при термообробці аморфних систем СОГ і вперше був досліджений на прикладі синтезу сполуки  $La_5Ti_4FeO_{17}$  [176] і виявлений нами також для сполук  $Ln_5Ti_4FeO_{17}$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) і фаз твердих розчинів системи  $La_{5-x}Sm_xTi_4FeO_{17}$  ( $x = 1$  та  $2$ ).

Термогравіметричне дослідження повітряносухої шихти СОГ із співвідношенням  $Ln : Ti : Fe = 5 : 4 : 1$  (рис. додатка А.8.2 – А.8.6, табл.3.2) показало наявність на дериватограмах двох чітких термічних ефектів. Ендотермічний ефект в інтервалі температур  $300 - 600$  К з максимумом при  $405 - 415$  К супроводжується втратою маси і обумовлений видаленням води, яке відбувається в одну стадію. Ступінчастого виділення води з подальшим відщепленням гідроксильних груп, як це спостерігається у індивідуальних гідроксидів РЗЕ [177], не зафіксовано. До  $1095$  К продукт термообробки шихти СОГ рентгеноаморфний, а сильний екзотермічний ефект при  $1095 - 1130$  К обумовлений, виходячи з появи на дифрактограмах дифракційних відбиттів, кристалізацією первинного продукту термообробки і є характерним для вибухового

механізму кристалізації. Результати термогравіметрії і рентгеноаморфний характер продуктів термообробки СОГ, які були прожарені при  $T < 1095 - 1130$  К, свідчать про те, що утворення первинного кристалічного продукту при нагріванні СОГ РЗЕ, титану та заліза відбувається без стадії виділення вільних оксидів, а процес дегідратації СОГ має індивідуальний характер і не схожий на зневоднення суміші гідроксидів.

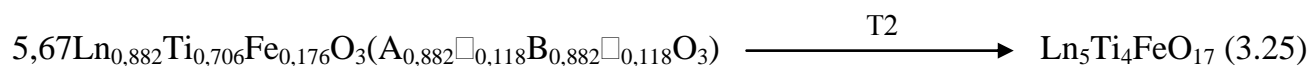
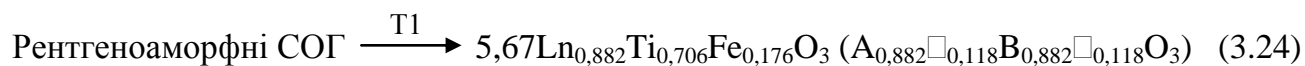
Таблиця 3.2.

Значення температур ендотермічного ефекту відщеплення води та екзотермічного ефекту кристалізації на дериватограмах шихти СОГ РЗЕ, титану та заліза.

Склад кінцевого продукту термообробки	Температура ендоефекту, К	Температура екзоефекту, К
$\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$	415	1105
$\text{La}_4\text{SmTi}_4\text{FeO}_{17}$	405	1100
$\text{La}_3\text{Sm}_2\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$	410	1100
$\text{Pr}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$	415	1095
$\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$	410	1130

Невелика (менш 1%) втрата маси зразка при температурі кристалізації обумовлена, ймовірно, вилученням домішок з “рихлої” структури продуктів термообробки СОГ при їх переході в кристалічний стан.

Сильне уширення дифракційних піків зразків термообробленої при температурі кристалізації (1095 - 1130 К) шихти СОГ Ln, Ti і Fe ( $\text{Ln} : \text{Ti} : \text{Fe} = 5 : 4 : 1$ ) вказує на дрібнодисперсність первинного продукту кристалізації шихти СОГ, а також не виключає наявності в них суттєвих напруг. Аналіз дифрактограм цих зразків, а також відомості, що до механізму утворення п'ятишарових титанатів із систем СОГ [176] вказують на те, що первинний кристалічний продукт термообробки шихти СОГ являє собою фазу зі структурою дефектного перовскіту загального складу  $\text{Ln}_{0,882}\text{Ti}_{0,706}\text{Fe}_{0,176}\text{O}_3$  ( $\text{A}_{0,882}\square_{0,118}\text{B}_{0,882}\square_{0,118}\text{O}_3$ ), а утворення п'ятишарової ШПС сполук  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  [176], Pr, Nd) та ізоморфнозаміщених фаз загального складу  $\text{La}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $x = 1$  та  $2$ ) відбувається при більш високих температурах ( $T \geq 1270$  К) (табл.3.3) шляхом впорядкування дефектів із розбивкою структури дефектного перовскіту на п'ятишарові перовскітоподібні блоки, як це зазначено на схемі:



Як видно із співставлення даних, які одержані в цій роботі, та даних роботи [176], температури утворення первинних кристалічних продуктів при синтезі  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  із систем СОГ, СОГО та СОГК близькі, але відмінності мають місце вже як у способі переходу рентгеноаморфної шихти у кристалічний стан („вибухова” кристалізація для

Таблиця 3.3.

Температурні інтервали фазових перетворень при синтезі сполук  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) та фаз складу  $\text{La}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $x = 1$  та  $2$ ) із послідовною (крок 100 К) термообробкою шихти СОГ.

Сполука	T(1), К	T(2), К
$\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ [176]	1105	$1170 < T \leq 1270$
$\text{La}_4\text{SmTi}_4\text{FeO}_{17}$	1100	$1170 < T \leq 1270$
$\text{La}_3\text{Sm}_2\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$	1100	$1170 < T \leq 1270$
$\text{Pr}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$	1095	$1170 < T \leq 1270$
$\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$	1130	$1170 < T \leq 1270$

шихти СОГ та поступове утворення безкарбонатних продуктів для шихт СОГО і СОГК), так і у складі первинних кристалічних продуктів. Це дає підстави для висновку, що послідовність фазових перетворень при синтезі п'ятишарових сполук типу  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$  із систем сумісноосаджених компонентів визначається характером низькотемпературної взаємодії продуктів сумісного осадження, який, в свою чергу, залежить від типу використаного осаджувача. Відсутність же стадії твердофазної гетерогенної взаємодії проміжних продуктів обумовлює низькі кінцеві температури синтезу  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  із СОГ.

### 3.2. Особливості утворення твердих розчинів у системах за участю п'ятишарових сполук типу $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$

Оскільки одним із найчастіше використовуваних способів регулювання характеристик оксидних сполук є ізоморфне заміщення атомів у їх кристалічних

гратках, безсумнівний практичний інтерес становить дослідження особливостей синтезу як індивідуальних оксидних сполук, так і твердих розчинів на їх основі. Однак дослідження механізмів утворення ізоморфнозаміщених товстоблочних ( $n \geq 5$ ) фаз загального складу  $A_nB_nO_{3n+2}$  з СОК до теперішнього часу не було проведено. В якості об'єктів дослідження нами вибрані неперервні ряди п'ятишарових твердих розчинів із ізовалентним заміщенням атомів А – позиції ШПС (система  $Ca_5TiNb_4O_{17}$  -  $Sr_5TiNb_4O_{17}$ ) та із різновалентним одночасним заміщенням атомів А – і В – позицій ШПС (системи  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  –  $La_5Ti_4FeO_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ )).

### 3.2.1. Система $Ca_5TiNb_4O_{17}$ - $Sr_5TiNb_4O_{17}$

Результати рентгенографічного дослідження послідовно термооброблених в інтервалі температур 870 – 1670 К зразків шихти СОГК із співвідношеннями  $Ca : Sr : Ti : Nb = 4 : 1 : 1 : 4, 3 : 2 : 1 : 4, 2 : 3 : 1 : 4$  і  $1 : 4 : 1 : 4$ , дозволили вперше встановити існування в системі  $Ca_5TiNb_4O_{17}$  -  $Sr_5TiNb_4O_{17}$  безперервного ряду твердих розчинів із п'ятишаровою ШПС (рис. додатка Б.7). Цей факт детально буде розглянуто в наступному розділі.

Одним із найбільш цікавих результатів досліджень особливостей утворення ізоморфнозаміщених п'ятишарових фаз виявився факт різкої відмінності механізму формування п'ятишарові ШПС твердих розчинів  $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$  із  $x = 1 - 4$  від таких для вихідних сполук досліджуваної псевдобінарної системи  $Ca_5TiNb_4O_{17}$  -  $Sr_5TiNb_4O_{17}$  (рис. 3.1).

Так, первинні безкарбонатні кристалічні продукти термообробки  $Ca, Sr, Ti, Nb$  - вмісної шихти із співвідношенням  $Ca : Sr : Ti : Nb = (5-x) : x : 1 : 4$ , ( $x = 1-4$ ) фіксуються при 1070 К, вони двофазні і складаються з основної фази із структурою типу кубічного перовскіту і слідів фаз  $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$  ( $x = 1 - 4$ ) із п'ятишаровою перовскітоподібною структурою (додатки А.9.1 – А.9.4). Виходячи з вищенаведених міркувань, приблизний хімічний склад первинних кристалічних фаз із структурою перовскіту, що були отримані при термообробці зразків шихти СОГК із співвідношеннями  $Ca : Sr : Ti : Nb = 4 : 1 : 1 : 4, 3 : 2 : 1 : 4, 2 : 3 : 1 : 4, 1 : 4 : 1 : 4$  може бути виражений як  $Ca_{0,7}Sr_{0,18}Ti_{0,18}Nb_{0,7}O_3$ ,  $Ca_{0,53}Sr_{0,35}Ti_{0,18}Nb_{0,7}O_3$ ,  $Ca_{0,35}Sr_{0,53}Ti_{0,18}Nb_{0,7}O_3$  і  $Ca_{0,18}Sr_{0,7}Ti_{0,18}Nb_{0,7}O_3$  відповідно або загальною формулою як  $A_{0,88}\square_{0,12}B_{0,88}\square_{0,12}O_3$ .

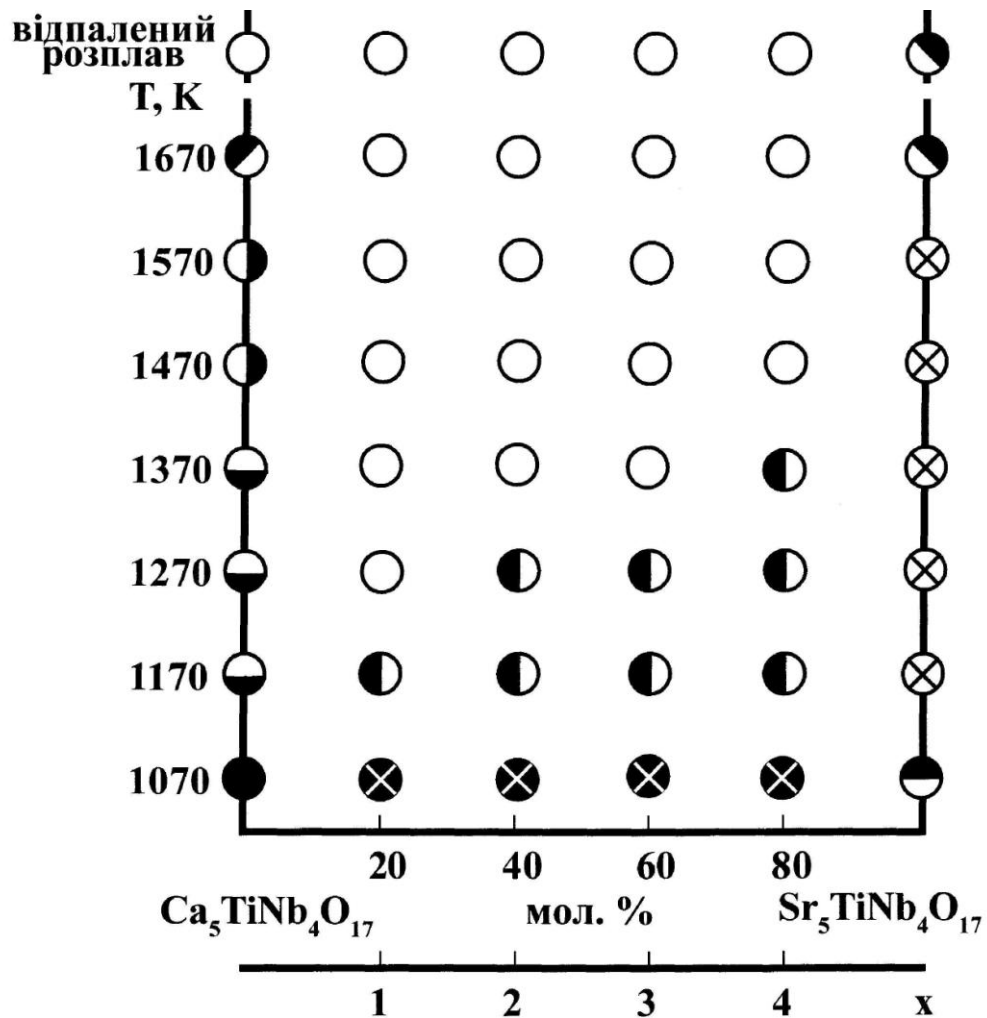
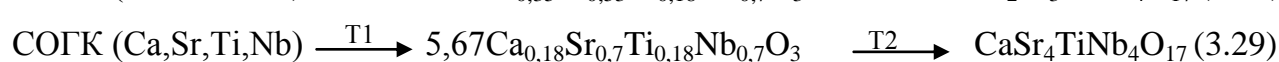
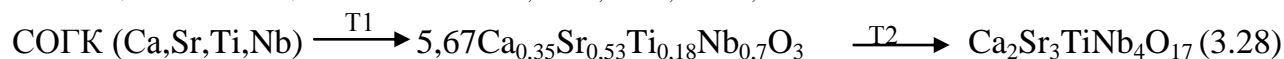
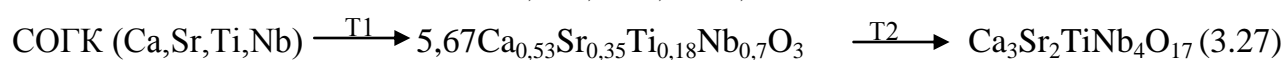
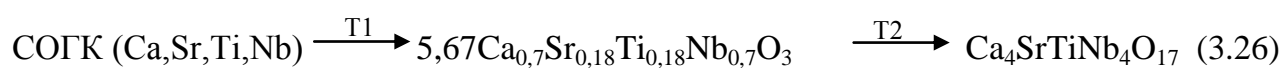


Рис 3.1. Фазовий склад продуктів послідовної ( $\tau = 2$  години) ізотермічної термообробки шихти СОГК із співвідношеннями  $\text{Ca} : \text{Sr} : \text{Ti} : \text{Nb} = (5 - x) : x : 1 : 4$  (● -  $\text{SrCO}_3$  + домішки неідентифікованих фаз; ⊗ - фаза із структурою перовскіту (ПС) + домішки фази на основі  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  ( $x = 1 - 4$ ) з п'ятишаровою ШПС; ● - фаза зі структурою типу кубічного перовскіту (ПС) + фаза на основі  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; ⊖ - фаза із структурою типу ПС + фаза на основі  $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$  із чотиришаровою ШПС; ⊕ - фаза на основі  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  із п'ятишаровою ШПС + фаза на основі  $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$  із чотиришаровою ШПС + фаза з структурою ПС; ⊙ - фази на основі  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  ( $x = 1 - 4$ ) із п'ятишаровою ШПС + домішки фази із структурою типу ПС; ○ - фази  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  ( $x = 1 - 4$ ) із п'ятишаровою ШПС; ⊗ - фаза на основі  $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  + фаза на основі  $\text{TiO}_2$ ; ⊙ - фаза на основі  $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  з п'ятишаровою ШПС + домішка фази на основі  $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ; ⊙ - фаза на основі  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  з п'ятишаровою ШПС + сліди фази на основі  $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$  з чотиришаровою ШПС + сліди фази зі структурою ПС).

Значна кількість дефектів по Шотткі як в А, так і в В позиціях повинна призводити до напруження дефектних перовскітних структур цих фаз і обумовлювати їх термічну нестабільність. Дійсно, підвищення температур їх термообробки вище 1070 К призводить до поступового зменшення кількісного вмісту дефектної перовскітної фази і збільшення вмісту фаз  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  ( $x = 1 - 4$ ) із п'ятишаровою ШПС. Зафіксований характер зміни фазового складу свідчить про те, що утворення ШПС фаз  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  ( $x = 1 - 4$ ) відбувається шляхом трансформації (упорядкування вакансій) структури дефектного перовскіту фаз  $\text{A}_{0,88}\square_{0,12}\text{B}_{0,88}\square_{0,12}\text{O}_3$  з її розбивкою на п'ятишарові перовскітоподібні блоки. Раніше такий спосіб формування п'ятишарової ШПС сполук  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$  із шихти СОГК не був відомий. Відсутність стадії твердофазної гетерогенної взаємодії проміжних кристалічних продуктів при цьому способі формування ШПС дозволяє отримати однофазні, бездомішкові,  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  ( $x = 1-4$ ) навіть при послідовному режимі термообробки шихти СОГК. Слід також відмітити, що збільшення вмісту стронцію в фазах  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  ( $x = 1 - 4$ ) призводить до підвищення температури повної трансформації дефектної перовскітної структури в п'ятишарову ШПС (рис. 3.1). В цілому, отримані результати вказують на наступну послідовність фазових перетворень при синтезі фаз складу  $\text{Ca}_4\text{SrTiNb}_4\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Sr}_2\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Sr}_3\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  і  $\text{CaSr}_4\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  із шихти СОГК\*:



\* - числові значення температурних інтервалів фазових перетворень (T1, T2) наведені в таблиці 3.4.

Результати досліджень процесів фазоутворення в системі  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17} - \text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  дозволили отримати перші відомості про послідовність формування ШПС в системах п'ятишарових сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  і показали, що вона залежить від складу і природи отриманих об'єктів. Зокрема, при синтезі із шихти СОГК сполук і фаз  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  ( $x = 0 - 5$ ) реалізується три способи формування п'ятишарової ШПС, а саме: “дорощування” перовскітом  $\text{ABO}_3$  п'ятого шару октаедрів



$\text{BO}_6$  в чотиришарових блоках сполук  $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{14}$  (синтез  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ), впорядкування дефектів у  $\text{A}_{0,88}\square_{0,12}\text{B}_{0,88}\square_{0,12}\text{O}_3$  із структурою перовскіту з її розбивкою

Таблиця 3.4

Температурні інтервали фазових перетворень при синтезі фаз складу  $\text{Ca}_4\text{SrTiNb}_4\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Sr}_2\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Sr}_3\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  і  $\text{CaSr}_4\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  послідовною (крок 100 К) термообробкою шихти СОГК.

Склад фаз	T(1), К	T(2), К
$\text{Ca}_4\text{SrTiNb}_4\text{O}_{17}$	$1070 < T < 1170$	$1170 < T < 1270$
$\text{Ca}_3\text{Sr}_2\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$	$1070 < T < 1170$	$1170 < T < 1370$
$\text{Ca}_2\text{Sr}_3\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$	$1070 < T < 1170$	$1170 < T < 1370$
$\text{CaSr}_4\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$	$1070 < T < 1170$	$1170 < T < 1470$

на п'ятишарові перовскітоподібні блоки (синтез фаз  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  з  $x = 1 - 4$ ), заповнення катіонних вакансій і перебудова катіондефіцитної ШПС сполуки  $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$  в п'ятишарову ШПС  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  (синтез  $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ). Характерною рисою усіх цих способів є утворення із шихти СОГК проміжних кристалічних продуктів, що, вочевидь, пов'язано із кінетичними труднощами безпосереднього формування високовпорядкованої довгоперіодної ( $b > 3,2$  нм) п'ятишарової ШПС сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  із шихти СОГК з початковим статистичним розподілом атомів металів.

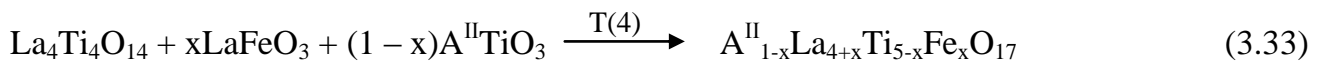
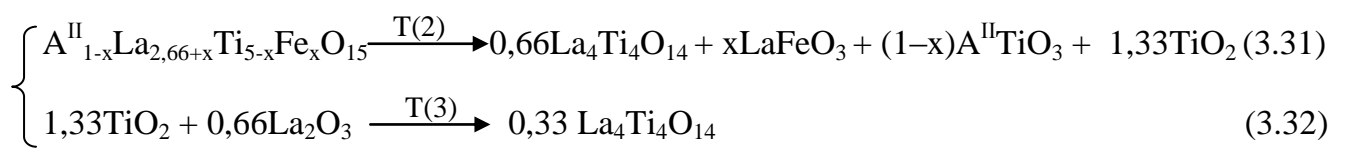
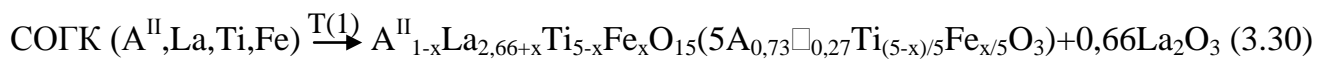
З отриманих експериментальних результатів необхідно також звернути особливу увагу на вузькі ( $x < 1$  і  $x > 4$ ) інтервали областей твердих розчинів  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  з послідовностями фазових перетворень і способами формування ШПС, що притаманні індивідуальним сполукам  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  і  $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ . Оскільки одним із основних способів регулювання електрофізичних характеристик оксидних сполук є їх легування, то цей факт поза сумнівом необхідно враховувати при розробці як нових функціональних матеріалів на основі сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  із ШПС, так і способів їх одержання.

### 3.2.2. Системи $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17} - \text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ )

Дані рентгенофазового аналізу прожарених шляхом „ударної” термообробки ( $373\text{K} \rightarrow 1670\text{K}$ , 2 год.) зразків шихти СОГК із співвідношеннями

$A^{II}(\text{Ca}, \text{Sr}) : \text{La} : \text{Ti} : \text{Fe} = (1 - x) : (4 + x) : (5 - x) : x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) показали, що за таких умов у досліджуваних системах  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17} - \text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  і  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17} - \text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  утворюється лише одна область фаз загального складу  $A^{II}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$  із п'ятишаровою ШПС, що дає підстави розглядати цю систему як неперервний ряд твердих розчинів із п'ятишаровою ШПС (Розділ 4, пункт 4.3). Результати рентгенографічного дослідження процесів фазоутворення при синтезі п'ятишарових перовскітоподібних фаз  $A^{II}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$  шляхом послідовної термообробки СОГК наведені в додатках А.10.1 - А.10.6 та на рис. 3.2, 3.3.

В обох досліджуваних системах в усьому діапазоні співвідношень металів ( $0 \leq x \leq 1$ ) первинні безкарбонатні продукти послідовної термообробки СОГК мають однаковий фазовий склад і складаються з основної фази зі структурою кубічного перовскіту і фази на основі  $\text{La}_2\text{O}_3$  (рис. 3.2, 3.3, додатки А.10.1 - А.10.6). Аналіз фазового складу первинного кристалічного продукту, величин періодів елементарних комірок фаз зі структурою перовскіту, співвідношень металів в шихті СОГК, а також закономірностей заповнення кристалографічних позицій в структурі перовскіту [75,171] дозволяють зробити висновок, що фаза зі структурою перовскіту являє собою твердий розчин складу  $A^{II}_{1-x}\text{La}_{2,66+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{15}$  з вакансіями в А – позиції структури перовскіту ( $\text{A}_{0,73}\square_{0,27}\text{Ti}_{(5-x)/5}\text{Fe}_{x/5}\text{O}_3$ ). Процес її утворення відображений на схемі рівнянням (3.30).



Примітка - числові значення температурних інтервалів фазових перетворень ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$ ) наведені в таблиці 3.5.

Як видно з рис. 3.2, 3.3, введення до складу СОГК заліза дещо знижує ( $\sim 100\text{K}$ ) температуру початку утворення первинного безкарбонатного продукту. Термостійкість первинних кристалічних фаз  $A^{II}_{0,73}\square_{0,27}\text{Ti}_{(5-x)/5}\text{Fe}_{x/5}\text{O}_3$  (щонайменше  $1070\text{ K}$  у випадку  $x = 1$ ) перевищує стійкість дефектного перовскіту  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ , зростає із збільшенням

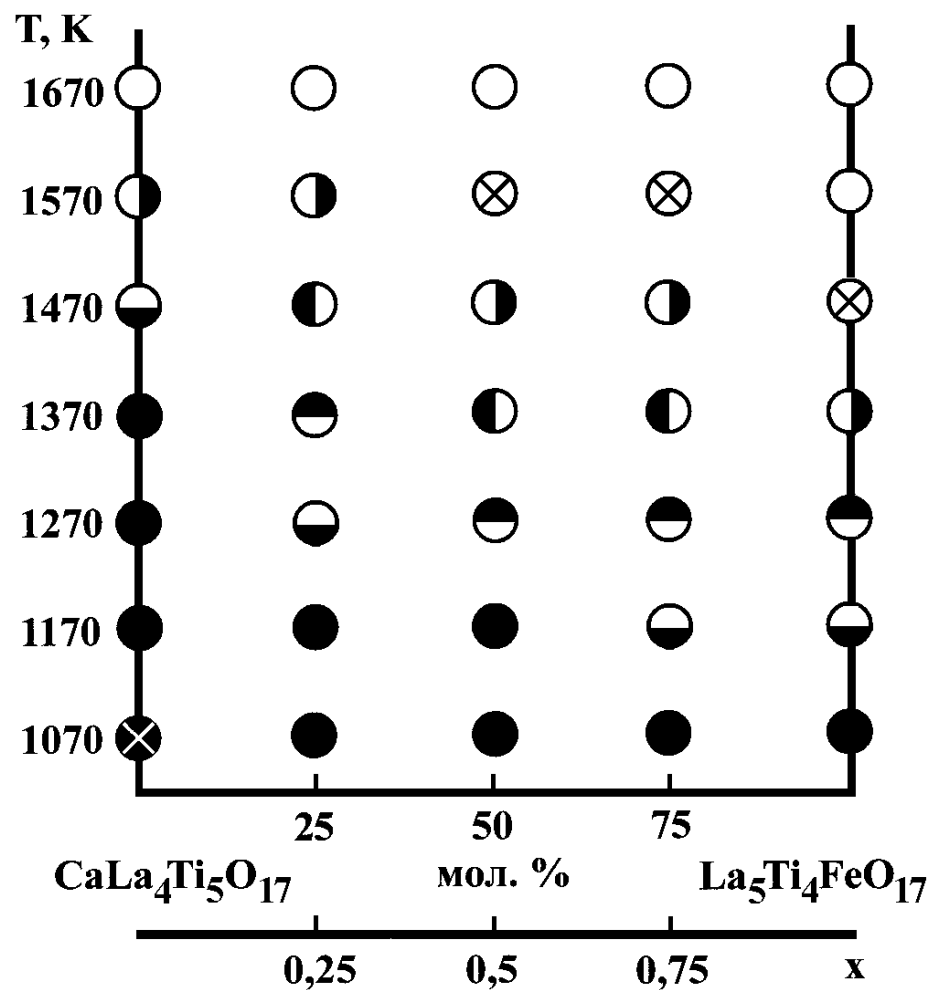


Рис. 3.2 Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної ( $\tau = 2$  години) ізотермічної термообробки шихти СОГК з співвідношеннями  $\text{Ca} : \text{La} : \text{Ti} : \text{Fe} = (1 - x) : (4 + x) : (5 - x) : x$  (⊗ - оксикарбонати лантану, ● - фаза із структурою дефектного перовскіту + фаза на основі  $\text{La}_2\text{O}_3$ , ◐ - фаза зі структурою перовскіту (ПС) + фаза з чотиришаровою ШПС на основі  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ , ◑ - фаза з чотиришаровою ШПС на основі  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  + фаза з структурою ПС, ● - фаза з чотиришаровою ШПС на основі  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  + фаза з п'ятишаровою ШПС на основі  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$  + фаза зі структурою ПС, ◑ - фаза з п'ятишаровою ШПС на основі  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$  + фаза з чотиришаровою ШПС на основі  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  + фаза з структурою ПС, ⊗ - фаза з п'ятишаровою ШПС на основі  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$  + домішка фази з чотиришаровою ШПС на основі  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  + домішка фази зі структурою ПС, ○ - фаза  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$  з п'ятишаровою ШПС).

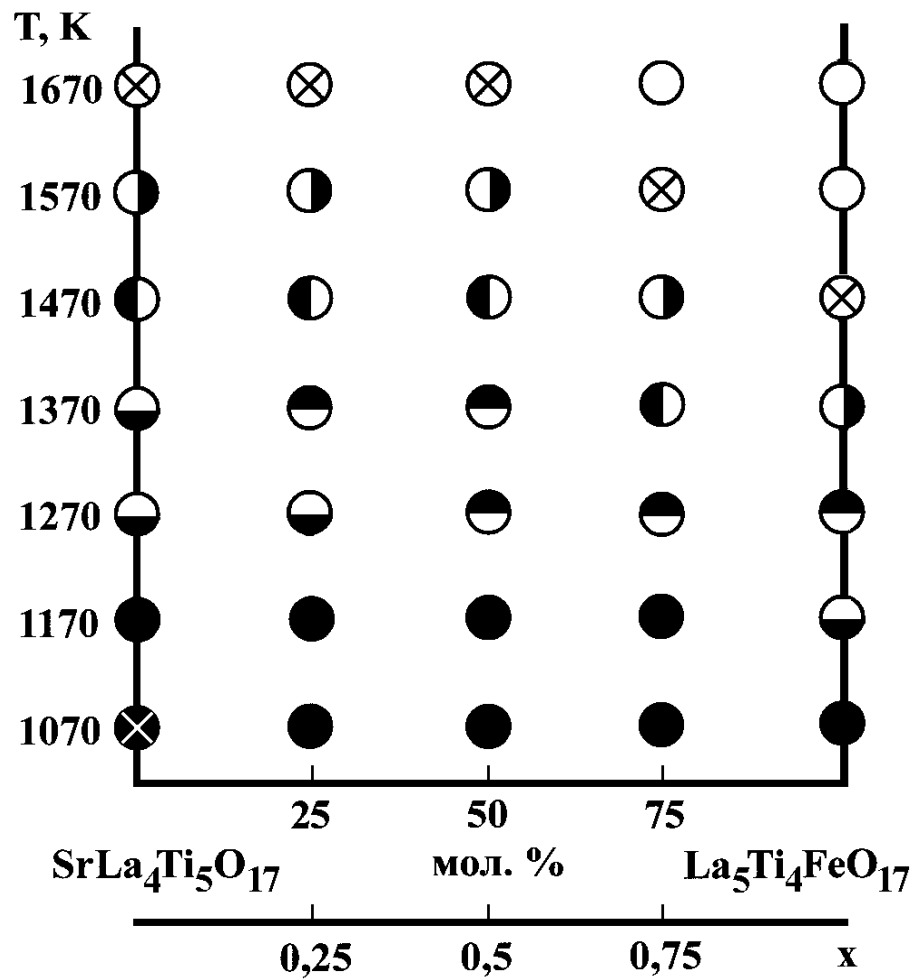


Рис. 3.3 Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної ( $\tau = 2$  години) ізотермічної термообробки шихти СОГК з співвідношеннями  $\text{Sr} : \text{La} : \text{Ti} : \text{Fe} = (1 - x) : (4 + x) : (5 - x) : x$  ( $\otimes$  - оксикарбонати лантану,  $\bullet$  - фаза із структурою дефектного перовскіту + фаза на основі  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\circ$  - фаза зі структурою перовскіту (ПС) + фаза з чотиришаровою ШПС на основі  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ,  $\odot$  - фаза з чотиришаровою ШПС на основі  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  + фаза з структурою ПС,  $\ominus$  - фаза з чотиришаровою ШПС на основі  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  + фаза з п'ятишаровою ШПС на основі  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$  + фаза зі структурою ПС,  $\oplus$  - фаза з п'ятишаровою ШПС на основі  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$  + фаза з чотиришаровою ШПС на основі  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  + фаза з структурою ПС,  $\bigcirc$  - фаза  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$  з п'ятишаровою ШПС).

вмісту в вихідній шихті СОГК лужноземельного металу та титану (зменшенням  $x$ ) і досягає максимального значення ( $> 1370\text{K}$ ) при  $A^{\text{II}} = \text{Ca}$  і  $x = 0$  (рис. 3.2, 3.2). Як показано в роботі [173], утворення твердих розчинів в системах  $A^{\text{II}}\text{TiO}_3 - \text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  ( $A^{\text{II}} = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$ ) стабілізує структуру дефектного перовскіту за рахунок зменшення числа вакансій. Очевидно, саме це і обумовлює особливості термічної поведінки дефектних фаз  $A^{\text{II}}_{0,73}\square_{0,27}\text{Ti}_{(5-x)/5}\text{Fe}_{x/5}\text{O}_3$ , оскільки їх можна розглядати як твердий розчин, що складається з 80 мол. %  $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$  і 20 мол. %  $A^{\text{II}}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $A^{\text{II}} = \text{Ca, Sr}$ ).

Таблиця 3.5

Температурні інтервали фазових перетворень при послідовній термообробці шихти СОГК  $A^{\text{II}}(\text{Ca, Sr}), \text{La, Ti, Fe}$  з співвідношенням  $A^{\text{II}}:\text{La}:\text{Ti}:\text{Fe} = (1 - x):(4 + x):(5 - x) : x$

x	$A^{\text{II}} = \text{Ca}$			
	T(1), K	T(2), K	T(3), K	T(4), K
x = 0 [176]	1070<T<1470	1370K<T<1520	1370K<T<1520	T>1470
x = 0,25	1070≤T<1270	1170K<T<1470	1170K<T<1470	T>1370
x = 0,5	1070≤T<1270	1170K<T<1370	1170K<T<1370	T>1270
x = 0,75	1070≤T<1170	1070K<T<1370	1070K<T<1370	T>1270
x = 1	970<T<1170	1070K<T<1370	1070K<T<1370	T>1270
x	$A^{\text{II}} = \text{Sr}$			
	T(1)	T(2)	T(3)	T(4)
x = 0	1070≤T<1270	1170<T<1470	1170<T<1470	T>1370
x = 0,25	1070≤T<1270	1170<T<1470	1170<T<1470	T>1370
x = 0,5	1070≤T<1270	1170<T<1470	1170<T<1470	T>1370
x = 0,75	1070≤T<1270	1170<T<1370	1170<T<1370	T>1270
x = 1	970<T<1170	1070<T<1370	1170<T<1370	T>1270

Термообробка первинного кристалічного продукту при температурах, які перевищують межу його термостійкості, приводить до зникнення оксиду лантану та появи фази з чотиришаровою перовскітоподібною структурою. Періоди елементарної комірки цієї фази близькі до таких для чотиришарового  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  і практично постійні в усьому концентраційному ( $0 \leq x \leq 1$ ) та температурному інтервалах її існування.

Такі фазові перетворення (рис. 3.2, 3.3, додатки А.10.1 - А.10.6) дають підстави для висновку, що утворення чотиришарового  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  при послідовній термообробці шихти СОГК відбувається як шляхом розкладу дефектних перовскітних фаз  $\text{A}^{\text{II}}_{1-x}\text{La}_{2,66+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{15}$  ( $\text{A}^{\text{II}}_{0,73}\square_{0,27}\text{Ti}_{(5-x)/5}\text{Fe}_{x/5}\text{O}_3$ ) (реакція 3.31), так і шляхом взаємодії вільного  $\text{La}_2\text{O}_3$  з утвореним за реакцією 3.31 діоксидом титану (реакція 3.32).

При подальшому підвищенні температури послідовної термообробки двофазних (фаза на основі  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  + фаза із структурою перовскіту) зразків фіксується поява найбільш сильних відбиттів фази  $\text{A}^{\text{II}}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$  з п'ятишаровою ШПС, а її вміст у зразках із збільшенням температури термообробки поступово зростає. Одночасно з цим процесом відбувається зменшення кількісного вмісту фази на основі  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  та фази із структурою перовскіту. Одержані дані вказують на те, що безпосереднє утворення п'ятишарових фаз  $\text{A}^{\text{II}}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$  ( $0 < x < 1$ ) у відбувається за реакцією 3.33 шляхом гетерогенної твердофазної взаємодії між  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  та перовскітами  $\text{LaFeO}_3$  і  $\text{A}^{\text{II}}\text{TiO}_3$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ), які утворилися за реакцією 3.31.

Аналіз значень температур утворення п'ятишарових фаз та сполук в досліджуваних системах показує, що збільшення вмісту атомів заліза в В – позиції фаз  $\text{A}^{\text{II}}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$  приводить до зниження як температур початку їх утворення, так і температур завершення їх синтезу. Це свідчить про більшу (в порівнянні з  $\text{A}^{\text{II}}\text{TiO}_3$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ )) реакційну здатність  $\text{LaFeO}_3$  при “дорощуванні” числа шарів октаедрів  $\text{BO}_6$  в ШПС сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  (реакція 4).

Слід відзначити, що одержання бездомішкових зразків п'ятишарових фаз  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$  з  $x = 0, 0,25, 0,5$  шляхом послідовної термообробки шихти СОГК можливе лише при величинах кінцевої температури прожарювання  $T(4)$  більших 1670K (рис. 3.3), в той час як при „ударному” режимі термообробки шихти СОГК повнота синтезу зазначених фаз вже при 1670K дорівнює 100%.

Продуктами застосування „ударного” режиму термообробки зневодненої шихти СОГК  $\text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}, \text{Ti}, \text{Fe}$  з меншою (1270 – 1570K) кінцевою температурою прожарювання є неодноразні зразки, до складу яких входять фази із п'яти-, чотиришаровою ШПС та фаза із структурою перовскіту. Це свідчить про однотипність механізму утворення п'ятишарових фаз  $\text{A}^{\text{II}}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$  при послідовному та “ударному” режимах термообробки шихти СОГК.

Очевидно, при застосуванні „ударного” режиму термообробки шихти СОГК відбувається одночасне протікання як вищеописаних процесів утворення проміжних кристалічних продуктів, так і процесів синтезу із них власне п'ятишарових фаз  $A_{1-x}^{II}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ . За таких умов стає неможливим утворення значних кількостей фаз із чотиришаровою ШПС та із структурою типу перовскіту, в результаті чого повнота проходження твердофазної гетерогенної реакції (4) досягається при менших температурах термообробки ніж при послідовному режимі термообробки шихти СОГК.

### Короткі висновки:

Таким чином, в результаті проведених досліджень визначені умови одержання і встановлені особливості механізмів утворення із систем СОГК, СОГО та СОГ ряду індивідуальних п'ятишарових перовскітоподібних сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$ , а саме:  $Sr_5TiNb_4O_{17}$ ,  $Ca_5TiNb_4O_{17}$ ,  $SrLa_4Ti_5O_{17}$ ,  $Ln_5Ti_4FeO_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ). На відміну від тонкоблочної ШПС, процес формування кристалічної перовскітоподібної структури сполук типу  $A_5B_5O_{17}$  відбувається поступово, лише за двостадійним механізмом і включає стадію утворення та стадію розкладу або твердофазної взаємодії проміжних кристалічних продуктів, склад яких, як і послідовність їх фазових перетворень, визначаються хімічною природою осаджувача. Показано, що формування п'ятишарової ШПС сполук типу  $A_5B_5O_{17}$  відбувається за одним із трьох способів: заповнення катіонних вакансій і перебудова катіондефіцитної ШПС сполуки  $A_nB_{n-1}O_{3n}$  в п'ятишарову ШПС  $A_nB_nO_{3n+2}$  (синтез  $Sr_5TiNb_4O_{17}$  із СОГК), “дорощування” перовскітом  $ABO_3$  п'ятого шару октаедрів  $BO_6$  в чотирьохшарових блоках сполук  $A_4B_4O_{14}$  (синтез  $Ca_5TiNb_4O_{17}$ ,  $SrLa_4Ti_5O_{17}$ ,  $La_5Ti_4FeO_{17}$  із СОГК та СОГО) та упорядкування вакансій в структурі дефектного перовскіту  $A_{1-x}\square_xB_{1-x}\square_xO_3$  з її розбивкою на п'ятишарові перовскітоподібні блоки (синтез  $Ln_5Ti_4FeO_{17}$  ( $Ln = Pr, Nd$ ),  $La_{5-x}Sm_xTi_4FeO_{17}$  із СОГ).

Проведено порівняльний аналіз особливостей механізмів синтезу п'ятишарових сполук та фаз загального складу  $A_5B_5O_{17}$  із систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів, гідроксооксалатів та гідроксидів. Встановлено, що склад проміжних оксидних кристалічних фаз і послідовність їх наступних фазових перетворень при синтезі п'ятишарових сполук типу  $A_5B_5O_{17}$  із систем сумісноосаджених компонентів визначається характером низькотемпературної

взаємодії продуктів сумісного осадження, який, в свою чергу, залежить від типу використаного осаджувача.

Аналіз одержаного в цій роботі масиву даних та раніше відомих обмежених даних про особливості синтезу сполук типу  $A_5B_5O_{17}$  із ШПС із систем СОГК, СОГО та СОГ показав можливість реалізації для однієї і тієї ж сполуки  $A_5B_5O_{17}$  різних способів формування п'ятишарової перовскітоподібної структури із шихти сумісноосаджених компонентів, вибір між якими визначає хімічна природа осаджувача.

Результати проведених досліджень дозволили отримати перші відомості про особливості механізмів утворення твердих розчинів в системах п'ятишарових сполук і показали, що спосіб формування п'ятишарової ШПС твердих розчинів визначається складом отриманих об'єктів.

Так, послідовність формування п'ятишарової перовскітоподібної структури твердих розчинів  $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$  відрізняється від такої для вихідних індивідуальних сполук  $Ca_5TiNb_4O_{17}$  та  $Sr_5TiNb_4O_{17}$ . Зокрема, при синтезі із СОГК сполук і фаз  $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$  ( $x = 0 - 5$ ) реалізуються всі три вищезазначених способи формування п'ятишарової ШПС: заповнення катіонних вакансій і перебудова катіондефіцитної ШПС сполуки  $Sr_5Nb_4O_{15}$  в п'ятишарову ШПС  $Sr_5TiNb_4O_{17}$ , “дорощування” перовскітом  $CaTiO_3$  п'ятого шару октаедрів  $BO_6$  в чотирьохшарових блоках сполук  $Ca_4Nb_4O_{14}$  з одержанням  $Ca_5TiNb_4O_{17}$  та упорядкування вакансій у дефектному перовскіті  $A_{0,88}\square_{0,12}B_{0,88}\square_{0,12}O_3$  ( $A = Ca, Sr, B = Ti, Nb$ ) з подальшою розбивкою структури перовскіту на п'ятишарові перовскітоподібні блоки (синтез фаз  $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$  з  $x = 1 - 4$ ).

В системах п'ятишарових сполук  $CaLa_4Ti_5O_{17}$  -  $La_5Ti_4FeO_{17}$  і  $SrLa_4Ti_5O_{17}$  -  $La_5Ti_4FeO_{17}$ , на відміну від п'ятишарових фаз системи  $Ca_5TiNb_4O_{17}$  -  $Sr_5TiNb_4O_{17}$ , механізм синтезу фаз  $A^{\text{II}}_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$  ( $A^{\text{II}} = Ca, Sr$ ) із СОГК не залежить від їх складу, аналогічний такому для вихідних п'ятишарових сполук досліджуваних систем і включає стадії утворення, розкладу та твердофазної взаємодії проміжних кристалічних продуктів.



## РОЗДІЛ 4

### ІЗОМОРФНЕ ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ В П'ЯТИШАРОВІЙ ШПС СПОЛУК ТИПУ $A_5B_5O_{17}$

Обмежене число відомих п'ятишарових перовскітоподібних сполук типу  $A_5B_5O_{17}$ , а на сьогодні це лише титанати і ніобати складу  $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, Pb, Cd$ ,  $Ln = La, Pr, Nd$ ),  $NaA^{II}_4Nb_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ),  $A^{II}_5TiNb_4O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ),  $Ln_5Ti_4B^{III}O_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ,  $B^{III} = Fe, Ga, Cr, Al$ ) [23-26,29,30,73,143,178], а також відсутність вивірених критеріїв існування їх ШПС, не давали змоги повною мірою проаналізувати взаємозв'язки між складом, властивостями та особливостями їх будови і вирішити питання цілеспрямованого пошуку нових представників цієї групи сполук.

Одним із можливих шляхів збільшення числа та регулювання властивостей представників гомологічного ряду  $A_nB_nO_{3n+2}$  є ізоморфне заміщення атомів в різних кристалографічних позиціях ШПС на інші атоми з близькими йонними радіусами, поляризаційними властивостями, потенціалами йонізації та ін. На сьогодні майже всі значення меж існування твердих розчинів із ШПС встановлені лише для фаз на основі тонкоблочних [112,115,116,120,121,123,124] ( $n = 2 - 4$ ) сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$ , що робить дослідження ізоморфної ємності товстоблочних ( $n \geq 5$ ) представників цього ряду сполук досить актуальними.

Одним із основних завдань цієї роботи являлось дослідження умов та меж різних типів ізоморфних заміщень, як в А- так і в В - позиціях п'ятишарової перовскітоподібної структури сполук типу  $A_5B_5O_{17}$ , виявлення основних факторів, які визначають стабільність їх ШПС та з'ясування області існування усього гомологічного ряду сполук і фаз типу  $A_5B_5O_{17}$ .

#### 4.1. Умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в ШПС $A_5B_5O_{17}$

##### 4.1.1. Умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в ШПС $CaLn_4Ti_5O_{17}$ по типу $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ( $Ln = La, Pr, Nd$ , $Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$ )

Полікристалічні зразки  $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  синтезували шляхом термообробки (1670 К, 2 години) шихти СОГК. Використання саме такого режиму синтезу ґрунтується на аналізі даних, що до механізмів утворення п'ятишарових перовскітоподібних сполук, якому присвячено попередній розділ і обумовлено тим, що

в таких умовах термообробки зразків шихти СОГК досягається повнота взаємодії компонентів. Рентгенофазовий аналіз одержаних зразків показав, що в досліджуваних системах  $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  -  $\text{CaLn}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  утворюються два типи фазових областей, які містять шаруваті перовскітоподібні фази: область фаз із ШПС та багатофазна область, яка складається, в основному з фаз із ШПС та фаз із структурою типу пірохлору.

Дифрактограми  $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) з ШПС подібні таким для  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  і проіндексовані методом Іто у ромбічній сингонії. На них присутні такі типи рефлексів:  $hkl$  та  $0kl$  – будь-які,  $h0l$  із  $h + l = 2n$ ,  $hk0$  із  $h + k = 2n$  і  $h00$ ,  $0k0$ ,  $00l$  із  $h, k, l = 2n$ . Зафіксований закон погасання вказує на належність ШПС вищезазначених фаз  $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  до однієї з можливих просторових груп: центросиметричної  $Pm\bar{m}n$  або до полярної просторової групи  $P2nn$ .

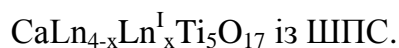
Результати індексування дифрактограм сполук  $\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{CaNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  та фаз  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) показали, що на відміну від ромбічного  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ , їх ШПС належить до моноклінної сингонії, а систематика погасань відбиттів на дифрактограмах цих сполук та фаз на їх основі (наявність відбиттів з  $hkl$ ,  $0kl$ ,  $h0l$  – будь-якими,  $hk0$ ,  $0k0$  із  $k = 2n$ ,  $00l$  із  $l = 2n$ ) відповідає центросиметричній моноклінній просторовій групі  $P2_1/b$ .

В таблиці 4.1 наведені величини меж ізоморфного заміщення та мінімальні значення  $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/R_{\text{Ti}_{\text{VI}}}$  для фаз  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  з ШПС, які визначені за результатами рентгенофазового аналізу та уточнені із залежностей  $V_{\text{ел.ком.}} = f(x)$ . Оскільки обидві (ромбічна і моноклінна) установки п'ятишарових сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  є взаємозв'язаними ( $a_m = 2a_p$ ,  $b_m = b_p/\sin \gamma$ ,  $c_m = c_p$ ), аналіз залежностей  $V_{\text{ел.ком.}} = f(x)$  в системах  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  здійснений з використанням єдиної моноклінної (пр. гр.  $P2_1/b$ ) установки всіх зразків. Лінійний характер зміни періодів та об'ємів (рис. Б.1) елементарних комірок фаз  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  з п'ятишаровою ШПС дає підстави розглядати їх як ряди твердих розчинів, що неперервні в системах  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) та обмежені в системах  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ).

Аналіз одержаних результатів показав, що розміри областей твердих розчинів  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  з ШПС визначаються величинами іонних радіусів атомів РЗЕ. Зокрема, максимальний ступінь заміщення ( $x$ ) зменшується з ростом порядкового

Таблиця 4.1

Величини меж ізоморфного заміщення і мінімальні значення  $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$  для фаз



Ln	Ln <sup>I</sup>	CaLn <sub>4-x</sub> Ln <sup>I</sup> <sub>x</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>17</sub>		
		X	Інтервал значень $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$	Мінімальне значення $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$
La	-	X = 0	2,02	2,02
	Pr	0 ≤ X ≤ 4	1,98 ≤ $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 2,02	-
	Nd	0 ≤ X ≤ 4	1,92 ≤ $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 2,02	-
	Sm	0 ≤ X ≤ 2,25	1,95 ≤ $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 2,02	1,96(1)
	Gd	0 ≤ X ≤ 1,2	1,97 ≤ $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 2,02	
	Dy	0 ≤ X ≤ 1,1	1,97 ≤ $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 2,02	
	Yb	0 ≤ X ≤ 0,75	1,97 ≤ $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 2,02	
Pr	-	X = 0	1,98	1,98
	Nd	0 ≤ X ≤ 4	1,92 ≤ $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 1,98	-
	Sm	0 ≤ X ≤ 1,6	1,94 ≤ $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 1,98	1,95(1)
	Gd	0 ≤ X ≤ 0,94	1,95 ≤ $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 1,98	
	Dy	0 ≤ X ≤ 0,7	1,95 ≤ $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 1,98	
	Yb	0 ≤ X ≤ 0,45	1,95 ≤ $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ ≤ 1,98	
Nd	-	X = 0	1,92	1,92
	Sm	0 ≤ X ≤ 0,75	$\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1,92$	1,92(1)
	Gd	0 ≤ X ≤ 0,5	$\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1,92$	
	Dy	0 ≤ X ≤ 0,5	$\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1,92$	
	Yb	0 ≤ X ≤ 0,25	$\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1,92$	

Примітка. В роботі використана система кристалічних іонних радіусів [179].

номеру Ln ( $\text{La-Ln}^{\text{I}} > \text{Pr-Ln}^{\text{I}} > \text{Nd-Ln}^{\text{I}}$ ) і обернено пропорційний різниці у величинах кристалічних іонних радіусів Ln (La, Pr, Nd) і  $\text{Ln}^{\text{I}}$  (Sm – Yb) (табл.4.1). Мінімальна величина  $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/R_{\text{Ti}_{\text{VI}}}$  для фаз  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  з ШПС не залежить від типу атомів  $\text{Ln}^{\text{I}}$  і становить 1,95(1) – 1,96(1) для Ln = La та Pr, а для фаз  $\text{CaNd}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  значення величин  $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/R_{\text{Ti}_{\text{VI}}}$  практично не змінюються і дорівнюють 1,92(1) (табл.4.1). Слід відзначити, що наявність двох різних мінімальних значень  $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/R_{\text{Ti}_{\text{VI}}}$  (одне для Ln = La, Pr, інше для Ln = Nd), які не перекриваються одне з одним, зафіксовано раніше також і для чотиришарових фаз  $\text{Ln}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  [148].

Необхідно відмітити досить суттєве зменшення меж ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в ШПС при переході від  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  до  $\text{CaNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (табл. 4.1). Так, для фаз  $\text{CaNd}_{4-x}\text{Sm}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  межа існування ШПС становить  $x \leq 0,75$ , що в три рази менше відповідного значення для  $\text{CaLa}_{4-x}\text{Sm}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $x \leq 2,25$ ), хоча відносна різниця у величинах кристалічних іонних радіусів неодиму і самарію складає лише 2,1% і значно менша відповідної величини для пари лантан – самарій (8%).

Одержані результати вказують також на неможливість одержання в умовах звичайного тиску індивідуальних п'ятишарових сполук  $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  з Ln = Sm - Lu, оскільки для них величини співвідношення  $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/R_{\text{Ti}_{\text{VI}}}$  менші мінімально можливого значення для  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  з ШПС (1,92(1)).

#### 4.1.2. Умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в ШПС $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ по типу $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (Ln = La, Pr, Nd, $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb}$ )

Виходячи із результатів наших досліджень механізмів утворення індивідуальних п'ятишарових сполук в цілому і  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  зокрема (Розділ 3), одержання полікристалічних зразків складу  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  проводилось шляхом термообробки СОГК стронцію РЗЕ та титану в умовах, які забезпечували повноту їх взаємодії (1670 К і часі витримки 2 години). Дані рентгенофазового аналізу одержаних зразків показали однотипність фазових областей як у Sr- так і у Ca-вмісних титанатах загального складу  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr}$ ). Так, у системах  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  утворюються такі ж дві фазові області, як і у відповідних  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  системах, а саме: область фаз із ШПС та неодноразна область, яка, в основному, складається із фаз із ШПС та фаз із структурою типу пірохлору.

Рентгенограми фаз  $\text{SrLa}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) із ШПС виявилися близькими до рентгенограм ромбічного  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  і індексуються як у ромбічній установці (можливі просторові групи: центросиметрична  $\text{Pmnn} = D_{2h}^{12}$ , або полярна  $\text{P2nn} = C_{2v}^{10}$ ), так і у моноклінній установці (пр. гр.  $\text{P2}_1/\text{b}$ ). ШПС як фаз  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ), як і вихідних індивідуальних сполук  $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  та  $\text{SrNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ , належать до моноклінної сингонії, а систематика їх погасань вказує на належність їх кристалічної структури до центросиметричної моноклінної просторової групи  $\text{P2}_1/\text{b}$ .

Враховуючи взаємозв'язаність обох (ромбічної та моноклінної) кристалографічних установок п'ятишарових сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ , аналіз залежностей  $V_{\text{ел. ком.}} = f(x)$  в системах  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  здійснений з використанням єдиної моноклінної (пр. гр.  $\text{P2}_1/\text{b}$ ) установки всіх зразків. Величини меж ізовалентного заміщення для фаз  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  з ШПС, що визначені за результатами рентгенофазового аналізу та уточнені із залежностей  $V_{\text{ел. ком.}} = f(x)$ , а також мінімальні значення співвідношень  $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/R_{\text{Ti}_{\text{VI}}}$  вказаних фаз наведені у табл. 4.2.

Характер залежностей періодів елементарних комірок фаз  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  з п'ятишаровою ШПС від складу відповідає закону Вегарда (рис. Б.2), тому їх слід розглядати як ряди твердих розчинів, що неперервні в системах  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) та обмежені в системах  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ). Ступінь заміщення атомів  $\text{Ln}$  в твердих розчинах  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  із ШПС визначається величинами іонних радіусів атомів РЗЕ. Він зменшується з ростом порядкового номеру  $\text{Ln}$  і обернено пропорційний різниці у величинах кристалічних іонних радіусів  $\text{Ln}$  ( $\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) і  $\text{Ln}^{\text{I}}$  ( $\text{Sm} - \text{Yb}$ ) (табл. 4.2). Мінімальні значення співвідношень  $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/R_{\text{Ti}_{\text{VI}}}$  для фаз  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  з ШПС не залежать від типу атомів  $\text{Ln}^{\text{I}}$  і близькі для  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  (2,01(1) та 1,99(1) відповідно), а для фаз  $\text{SrNd}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  значення співвідношень  $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/R_{\text{Ti}_{\text{VI}}}$  складають 1,95(1) (табл. 4.2). Відмінність мінімальних значень  $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/R_{\text{Ti}_{\text{VI}}}$  (одне для  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  та друге для  $\text{Ln} = \text{Nd}$ ), які не перекриваються одне з одним, подібна тій, що зафіксована в титанатах складу  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  та чотиришарових фазах  $\text{Ln}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  [148]. Аналіз одержаних даних про умови існування ШПС фаз  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  дозволяє зробити

Таблиця 4.2

Величини меж ізоморфного заміщення і мінімальні значення  $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$  для фаз

$SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  із ШПС.

Ln	Ln <sup>I</sup>	X	Інтервал значень $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$	Мінімальне значення $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$
La	-	X = 0	2,05	2,05
	Pr	0 ≤ X ≤ 4	$2,01 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2,05$	-
	Nd	0 ≤ X ≤ 4	$1,95 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2,05$	-
	Sm	0 ≤ X ≤ 1,6	$2,00 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2,05$	2,01(1)
	Gd	0 ≤ X ≤ 0,9	$2,01 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2,05$	
	Dy	0 ≤ X ≤ 0,8	$2,01 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2,05$	
	Yb	0 ≤ X ≤ 0,55	$2,01 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2,05$	
Pr	-	X = 0	2,01	2,01
	Nd	0 ≤ X ≤ 4	$1,95 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2,01$	-
	Sm	0 ≤ X ≤ 0,95	$1,98 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2,01$	1,99(1)
	Gd	0 ≤ X ≤ 0,55	$1,99 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2,01$	
	Dy	0 ≤ X ≤ 0,45	$1,99 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2,01$	
	Yb	0 ≤ X ≤ 0,3	$1,99 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2,01$	
Nd	-	X = 0	1,95	1,95
	Sm	0 ≤ X ≤ 0,45	$\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1,95$	1,95(1)
	Gd	0 ≤ X ≤ 0,3	$\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1,95$	
	Dy	0 ≤ X ≤ 0,25	$\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1,94$	
	Yb	0 ≤ X < 0,25	$\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1,94$	

висновок, що в умовах звичайного тиску крайнім членом ряду індивідуальних п'ятишарових перовскітоподібних сполук типу  $SrLn_4Ti_5O_{17}$  є  $SrNd_4Ti_5O_{17}$  з  $\bar{R}_{Nd_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1,95$ , оскільки для  $SrLn_4Ti_5O_{17}$  (Ln = Sm – Lu) величина співвідношення  $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$  не перевищує значення 1,92 і є меншою мінімально

можливої для фаз  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  з ШПС (1,95(1) (табл. 4.2)). Підтвердженням цього висновку є, також, негативні спроби різних авторів [73] синтезувати  $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Lu}$ ) з ШПС.

Як і для кальційвмісних фаз складу  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (табл. 4.1), для відповідних стронційвмісних фаз  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  має місце досить значне зменшення меж ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в ШПС при переході від  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  до  $\text{SrNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ , та відсутність повного ізоморфізму для твердих розчинів  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  при величинах  $\Delta R (\text{Ln} - \text{Ln}^{\text{I}}) \ll 15\%$  і близьких інших характеристиках (природа хімічного зв'язку, потенціал іонізації, поляризаційні властивості) атомів  $\text{Ln}$  і  $\text{Ln}^{\text{I}}$  (табл. 4.2).

Слід також зазначити, що для РЗЕ – вмісних сполук типу  $\text{LnBO}_3$  із структурою типу перовскіту характерно утворення неперервних рядів твердих розчинів при будь-яких комбінаціях атомів РЗЕ [171]. Така відмінність у характері ізоморфізму РЗЕ - вмісних фаз із ШПС та фаз із структурою типу перовскіту обумовлена, очевидно, значно більш складною (в порівнянні із структурою типу перовскіту) будовою ШПС сполук і фаз типу  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ). Іншою, можливою причиною відсутності повного ізоморфізму для  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  та  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  може бути структурний фактор, а саме - нестатистичний розподіл атомів  $\text{Ln}$  і  $\text{Ln}^{\text{I}}$  в перовскітоподібних блоках зазначених фаз.

#### **4.1.3. Умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в ШПС $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ по типу $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ , $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ).**

Наявність в системі  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17} - \text{Ln}^{\text{I}}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  різновалентних атомів у В-позиції пояснює особливий інтерес до вивчення можливості ізоморфізму по типу  $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ . ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ), оскільки від фаз такого складу можна очікувати цікавих фізичних властивостей. Аналіз даних, що до умов ізовалентного заміщення у вищеописаних системах  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  по типу  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ,  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) дозволяє припустити існування різних типів фазових областей і у подібній їм системі  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17} - \text{Ln}^{\text{I}}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ . Для встановлення істинності такого припущення нами було отримано та проведено рентгенофазовий аналіз полікристалічних зразків загального складу  $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ . Їх синтез здійснено шляхом термообробки сумісноосаджених

гідроксидів. Оптимальні, тобто ті що гарантують повноту взаємодії, утворення однофазних зразків, умови термообробки (температура - 1570 К, час витримки - 2 години) підібрані на основі результатів досліджень механізмів утворення п'ятишарових залізовмісних титанатів (Розділ 3 підпункт 3.2.2.).

Дані рентгенофазового аналізу дійсно підтвердили наявність в системах  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  -  $\text{Ln}^{\text{I}}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  двох типів фазових областей: однофазної області із п'ятишаровою перовскітоподібною структурою і багатфазної області. Фазовий склад багатфазної області подібний таким для систем  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  -  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) і складається, в основному, із фаз із ШПС та фаз із структурою типу пірохлору. Крім такої подібності у типі та складі фазових областей, в системах  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  -  $\text{Ln}^{\text{I}}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ , як і у вищезгаданих системах, має місце зміна типу сингонії: ромбічні  $\text{La}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  (можливі просторові групи: центросиметрична  $\text{Pmnn} = D_{2h}^{12}$ , або полярна  $\text{P2nn} = C_{2v}^{10}$ ) - моноклінні  $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ , центросиметрична просторова група  $\text{P2}_1/\text{b}$ ).

Границі областей існування фаз  $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  із п'ятишаровою ШПС, визначені за допомогою рентгенофазового аналізу та уточнені із залежностей  $V_{\text{ел.ком.}} = f(x)$  (табл. 4.3, рис. додатка Б.3) причому обрахунок проводився з використанням єдиної моноклінної (пр. гр.  $\text{P2}_1/\text{b}$ ) установки всіх зразків. Значення періодів елементарних комірок фаз  $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  з ШПС підкоряються закону Вегарда, що дає підстави розглядати системи  $\text{La}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) та  $\text{Pr}_{5-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  як ряди твердих розчинів з досконалим, а системи  $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) з недосконалим ізоморфізмом.

Як видно з табл. 4.3, область існування п'ятишарових фаз  $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) із ШПС зменшується пропорційно зменшенню іонного радіусу  $\text{Ln}$ , в межах кожної із цих трьох систем заміщення атомів  $\text{Ln}$  на  $\text{Ln}^{\text{I}}$  також призводить до зменшення величини  $(x)$ , що можна пояснити зростанням різниці між величинами кристалічних іонних радіусів  $\text{Ln}$  ( $\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) і  $\text{Ln}^{\text{I}}$  ( $\text{Sm} - \text{Yb}$ ) наслідком чого є збільшення стеричних перешкод при реалізації фаз із ШПС.

Гранично допустимі значення величин  $\bar{R}_{\text{Ln}_{\text{XII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}}$ , тобто ті при яких ШПС фаз  $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ще стабільна, не залежать від типу атомів  $\text{Ln}^{\text{I}}$  ( $\text{Sm} - \text{Yb}$ ) і близькі у випадку  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  (1,935(5) та 1,92 відповідно), найменше ж значення  $\bar{R}_{\text{Ln}_{\text{XII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}}$  зафіксовано для фаз  $\text{Nd}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  (1,87), воно виявилось лише трохи меншим



Таблиця 4.3

Величини меж ізоморфного заміщення і мінімальні значення  $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$  для фаз



Ln	Ln <sup>I</sup>	Ln <sub>5-x</sub> Ln <sub>x</sub> <sup>I</sup> Ti <sub>4</sub> FeO <sub>17</sub>		
		X	Інтервал значень $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$	Мінімальне значення $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$
La	-	X = 0	2,00	2,00
	Pr	0 ≤ X ≤ 5	$1,95 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}} \leq 2,00$	-
	Nd	0 ≤ X ≤ 5	$1,88 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}} \leq 2,00$	-
	Sm	0 ≤ X ≤ 2,35	$1,93 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}} \leq 2,00$	1,935(5)
	Eu	-	-	
	Gd	0 ≤ X ≤ 1,5	$1,94 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}} \leq 2,00$	
	Dy	0 ≤ X ≤ 1,3	$1,93 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}} \leq 2,00$	
	Yb	0 ≤ X ≤ 0,9	$1,94 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}} \leq 2,00$	
Pr	-	X = 0	1,95	1,95
	Nd	0 ≤ X ≤ 5	$1,88 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}} \leq 1,95$	-
	Sm	0 ≤ X ≤ 1,5	$1,92 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}} \leq 1,95$	1,92
	Eu	-	-	
	Gd	0 ≤ X ≤ 1,2	$1,92 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}} \leq 1,95$	
	Dy	0 ≤ X ≤ 0,75	$1,92 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}} \leq 1,95$	
	Yb	0 ≤ X ≤ 0,55	$1,92 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}} \leq 1,95$	
Nd	-	X = 0	1,88	1,88
	Sm	0 ≤ X ≤ 1,1	$1,87 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}} \leq 1,88$	1,870
	Gd	0 ≤ X ≤ 0,8	$1,87 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}} \leq 1,88$	
	Tb	-	-	
	Dy	0 ≤ X ≤ 0,55	$1,87 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}} \leq 1,88$	
	Yb	0 ≤ X ≤ 0,35	$1,87 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}} \leq 1,88$	

значення для  $\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  (1,88). Слід зазначити, що подібно до інших п'ятишарових перовскітоподібних сполук типу  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ), в умовах звичайного тиску крайнім членом ряду індивідуальних залізовмісних титанатів складу  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  є його неодимовий представник -  $\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ , оскільки для  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Lu}$ ) величина співвідношення  $\bar{R}_{\text{Ln}_{\text{XIII}}} / \bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} < 1,84$ , тобто є меншою мінімально можливою для фаз  $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  з ШПС (1,87 (табл. 4.3)). Додатковим підтвердженням цього висновку є, невдалі спроби синтезу шаруватої перовскітоподібної сполуки  $\text{Sm}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  [73].

В цілому реалізація ізовалентнозаміщених фаз типу  $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ ;  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm} - \text{Yb}$ ) можлива за умови  $2,00 \leq \bar{R}_{\text{Ln}_{\text{XIII}}} / \bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1,87$ . Можна припустити, що встановлена обмеженість в існуванні твердих розчинів  $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  із ШПС обумовлена характером розподілу атомів РЗЕ, і не зважаючи на близькі значення потенціалів іонізацій, подібність поляризаційних властивостей та однакову природу хімічних зв'язків атомів  $\text{Ln}$  і  $\text{Ln}^{\text{I}}$  саме роль структурного фактору являється визначальною.

## 4.2. Умови ізовалентного заміщення атомів лужноземельних металів в ШПС $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$

### 4.2.1. Ізовалентне заміщення атомів лужноземельних металів в ШПС $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ по типу $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ )

Результати дослідження областей існування твердих розчинів  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ,  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ), показали наявність в системах  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ,  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) безперервних рядів твердих розчинів. Оскільки йони  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Sr}^{2+}$  за розмірами відрізняються лише на 7% (величини кристалічних йонних радіусів складають відповідно 0,148 та 0,158 нм), мають однаковий характер зв'язків і тип координації, то від заміщення  $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr}$  в системах  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ ) можна було б очікувати утворення безперервних рядів твердих розчинів.

Для перевірки висунутого припущення були синтезовані полікристалічні зразки  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  з  $0 < x < 1$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ ), їх отримання проводили шляхом термообробки (1670 К, 2 години) сумісноосаджених гідроксикарбонатів. Застосування саме такого режиму термообробки гарантує одержання однофазних шаруватих

перовскітоподібних сполук  $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) (Розділ 3, підпункт 3.2.1.). Результати рентгенографічного дослідження синтезованих зразків засвідчили існування в усіх досліджуваних системах необмеженої області фаз із п'ятишаровою перовскітоподібною структурою. Дифрактограми  $Ca_{1-x}Sr_xLa_4Ti_5O_{17}$  ( $0 < x < 1$ ) з ШПС аналогічні таким для  $CaLa_4Ti_5O_{17}$  та  $SrLa_4Ti_5O_{17}$  і також проіндексовані методом Іто у ромбічній сингонії. Систематика погасань на дифрактограмах фаз  $Ca_{1-x}Sr_xLa_4Ti_5O_{17}$  вказує на належність їх ШПС до центросиметричної  $Pmnn$  (структурний тип  $Sr_5Nb_5O_{17}$ ) або до полярної просторової групи  $P2nn$  (структурний тип  $Sr_5TiNb_4O_{17}$ ). Результати індексування дифрактограм фаз  $Ca_{1-x}Sr_xLn_4Ti_5O_{17}$  ( $Ln = Pr - Nd$ ) показали, що на відміну від ромбічних  $Ca_{1-x}Sr_xLa_4Ti_5O_{17}$ , їх ШПС належить до моноклінної сингонії, а погасання, що спостерігаються на їх дифрактограмах відповідають центросиметричній моноклінній просторовій групі  $P2_1/b$ . Математична обробка отриманих даних показала лінійний характер зміни параметрів і об'ємів елементарних комірок фаз  $Ca_{1-x}Sr_xLn_4Ti_5O_{17}$  ( $Ln = La - Nd$ ) від складу (табл. 4.4, рис. додатка Б.4), що дозволяє інтерпретувати ці фази як неперервні ряди твердих розчинів із ШПС.

Таблиця 4.4

Рівняння лінійної регресії ( $a, b, c, V$ ) =  $A + Bx$  залежностей експериментально визначених періодів та об'ємів елементарних комірок шаруватих перовскітоподібних сполук та фаз  $Ca_{1-x}Sr_xLn_4Ti_5O_{17}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $Ln = La - Nd$ , із ШПС від складу (значення  $x$ ).

Рівняння лінійної регресії для експериментально визначених періодів та об'ємів елементарних комірок сполук та фаз складу $Ca_{1-x}Sr_xLn_4Ti_5O_{17}$			
Період, нм	La	Pr	Nd
a	$a = 0,3895 + 0,0016x$	$a = 0,7709 + 0,0025x$	$a = 0,7685 + 0,0025x$
b	$b = 3,1262 + 0,0060x$	$b = 3,1468 + 0,0042x$	$b = 3,1480 - 0,0015x$
c	$c = 0,5512 + 0,0023x$	$c = 0,5471 + 0,0013x$	$c = 0,5457 + 0,003x$
$V \text{ нм}^3$	$V = 0,6694 + 0,0017x$	$V = 1,3172 + 0,0089x$	$V = 1,3101 + 0,0109x$

#### 4.2.2. Ізовалентне заміщення атомів лужноземельних металів в ШПС $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ по типу $A^{II}_{1-x}Ba_xLn_4Ti_5O_{17}$ ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$ )

Безумовний інтерес становить також встановлення верхньої межі (максимального значення співвідношення  $\bar{R}_{A_{III}}/\bar{R}_{B_{VI}}$ ) існування п'ятишарових сполук загального складу  $A_5B_5O_{17}$ , яке було здійснено в цій роботі шляхом визначення умов ізоморфного

заміщення атомів кальцію і стронцію в сполуках  $A^{II}LnTi_5O_{17}$  на більші за розміром атоми барію. Істотна різниця у розмірах атомів  $A^{II}$  і Ba ( $\Delta R(Ca \rightarrow Ba) = 18\%$ ,  $\Delta R(Sr \rightarrow Ba) = 11\%$ ) дозволяла припустити низький ступінь досконалості ізоморфізму в системах  $A^{II}_{1-x}Ba_xLnTi_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$ ). Для підтвердження цього припущення та встановлення величин ступеня заміщення (x) у вищенаведених системах, були синтезовані барійвмісні зразки валового складу  $A^{II}_{1-x}Ba_xLn_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$ ) (умови їх синтезу та термообробки аналогічні таким для вихідних сполук  $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ )) та проведено їх рентгенофазовий аналіз. Його результати показали утворення майже в усіх випадках дуже обмежених рядів твердих розчинів із ШПС (табл.4.5).

Таблиця 4.5

Результати рентгенографічного дослідження термооброблених зразків твердих розчинів систем  $A^{II}_{1-x}Ba_xLn_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$ )

Валовий склад	Фазовий склад
$Ca_{0,75}Ba_{0,25}La_4Ti_5O_{17}$	Фаза типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 5$
$Ca_{0,5}Ba_{0,5}La_4Ti_5O_{17}$	Фаза типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 4$ + фаза зі структурою типу ПС
$Ca_{0,25}Ba_{0,75}La_4Ti_5O_{17}$	
$Sr_{0,75}Ba_{0,25}La_4Ti_5O_{17}$	Фаза типу $A_4BO_{14}$ з $n = 4$ + фаза зі структурою типу ПС + сліди фази типу $A_4BO_{14}$ з $n = 5$
$Sr_{0,5}Ba_{0,5}La_4Ti_5O_{17}$	Фаза типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 4$ + фаза зі структурою типу ПС
$Sr_{0,25}Ba_{0,75}La_4Ti_5O_{17}$	
$A^{II}_{0,75}Ba_{0,25}Ln_4Ti_5O_{17}$ ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = Pr, Nd$ )	

Найбільша ступінь заміщення зафіксована в ШПС фаз  $Ca_{1-x}Ba_xLa_4Ti_5O_{17}$  і лежить в інтервалі  $0,25 < x \ll 0,5$ . Більш точне її визначення значно ускладнено близькістю дифрактограм п'яти-, чотиришарових та перовскітних фаз. Зразок валового складу  $Sr_{0,75}Ba_{0,25}La_4Ti_5O_{17}$  містить лише сліди фази із п'ятишаровою перовскітоподібною структурою, а переважаючими у його складі є фази із чотиришаровою ШПС і структурою ПС. Відсутність хоча б слідів фаз із п'ятишаровою перовскітоподібною структурою, у зразках валового складу  $A^{II}_{0,75}Ba_{0,25}Ln_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = Pr, Nd$ ) обумовлена, очевидно, суттєвим зростанням різниці між величинами йонних радіусів

атому барію та атомами празеодиму та неодиму і неможливістю входження великих атомів барію в кубооктаедричні пустоти ШПС  $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = Pr, Nd$ ), які значно менші за розмірами, ніж такі в ШПС  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ).

Досі найбільше значення величини співвідношення  $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$  серед п'ятишарових сполук типу  $A_5B_5O_{17}$  дорівнювало 2,07 (сполука  $La_5Ti_4AlO_{17}$ ). Одержані нами дані щодо меж ізоморфного заміщення в ШПС фаз типу  $A^{II}_{1-x}Ba_xLn_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$ ) вказують на те, що воно є максимально можливим для п'ятишарових сполук та фаз типу  $A_5B_5O_{17}$ .

#### 4.2.3. Умови ізовалентного заміщення атомів лужноземельних металів в ШПС $A^{II}_5TiNb_4O_{17}$ ( $A^{II} = Ca, Sr$ )

Як показано в [23,26,30], навіть часткова заміна в А – позиції чотиришарових ніобатів і танталатів лужноземельних металів  $A^{II}_4B^V_4O_{14}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, Ba, B^V = Nb, Ta$ ) атомів одного лужноземельного елементу на атоми іншого лужноземельного елементу досить суттєво впливає на електрофізичні характеристики та температури фазових переходів одержуваних твердих розчинів. Цей факт підкреслює актуальність дослідження умов ізовалентного заміщення атомів лужноземельних металів в п'ятишаровій ШПС  $A^{II}_5TiNb_4O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ).

За об'єкти дослідження нами були вибрані системи із наступними типами ізоморфних заміщень:  $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$ ,  $Ca_{5-x}Ba_xTiNb_4O_{17}$  та  $Sr_{5-x}Ba_xTiNb_4O_{17}$ .

Синтез полікристалічних зразків здійснювався „ударною” термообробкою зневодненої (373 К) рентгеноаморфної шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів при 1670 К впродовж 2 годин. Такий режим виключає можливість тривалого знаходження шихти СОГК при “середніх” (1170 – 1570 К) температурах і був обраний як єдино можливий для отримання бездомішкового  $Ca_5TiNb_4O_{17}$  та практично чистого  $Sr_5TiNb_4O_{17}$ . Результати досліджень механізмів та особливостей отримання сполук складу  $A^{II}_5TiNb_4O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) детально описані вище у Розділі 3.

Рентгенографічне дослідження зразків складу  $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$  ( $x = 0 - 5$ ) показало існування в досліджуваній системі неперервної області фаз із п'ятишаровою перовскітоподібною структурою. Дифрактограми фаз  $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$  ( $x = 1 - 4$ ) з ШПС виявилися близькими до дифрактограм індивідуальних сполук і добре індексуються в ромбічній сингонії у відповідності з установкою для  $Sr_5TiNb_4O_{17}$  [107].

Погасання, що спостерігаються на рентгенограмах цих сполук і фаз вказують на належність їх кристалічної структури до однієї з можливих просторових груп: полярної  $P2_{1n}$  або ж центросиметричної  $Pmnn$ .

Математичний аналіз залежностей періодів елементарних комірок шаруватих перовскітоподібних фаз системи  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  -  $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  від їх складу вказує на їх лінійний характер (табл.4.6), що відповідає закону Вегарда і дозволяє розглядати фази  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  ( $0 < x < 5$ ) як неперервний ряд твердих розчинів (рис. додатка Б.5).

Таблиця 4.6

Рівняння лінійної регресії  $(a, b, c, V) = A + Bx$  залежностей експериментально визначених періодів та об'ємів елементарних комірок шаруватих перовскітоподібних сполук та фаз  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  ( $x = 1 - 5$ ), із ШПС від складу (значення  $x$ ).

Рівняння лінійної регресії для експериментально визначених періодів та об'ємів елементарних комірок сполук та фаз складу $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$			
період a, нм	період b, нм	період c, нм	V нм <sup>3</sup>
$a = 0,3847 + 0,0021x$	$a = 3,2046 + 0,0095 x$	$a = 0,5496 + 0,0035x$	$a = 0,6774 - 0,0102 x$

Рентгенофазовий аналіз полікристалічних зразків складу  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ba}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  ( $x \leq 1$ ) вказує на можливість існування лише дуже вузької області п'ятишарових твердих розчинів з ШПС. Так, в зразках валового складу  $\text{Ca}_{4,75}\text{Ba}_{0,25}\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  зафіксовані лише слідові кількості п'ятишарової фази, а домінуючими є фази типу чотиришарового  $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{14}$  і перовскіту (табл. 4.7). В той же час слід зазначити, що величина співвідношення середніх йонних радіусів атомів А – і В – позиції для зразка валового складу  $\text{Ca}_{4,75}\text{Ba}_{0,25}\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  ( $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}} = 1,93$ ) далеко не перевищує величину відповідного співвідношення  $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$  для п'ятишарової сполуки  $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  (2,05). Подальше ж збільшення величини (x) в системі  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ba}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  призводить до утворення багатофазних зразків які в основному складаються з фаз типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  з  $n = 4$  та фаз зі структурою типу ПС (табл. 4.7).

У зразках валового складу  $\text{Sr}_{4,75}\text{Ba}_{0,25}\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  взагалі не вдалося зафіксувати навіть слідів фази з п'ятишаровою перовскітоподібною структурою, а фазовий склад зразків в усьому досліджуваному діапазоні ( $x \leq 1$ ) системи  $\text{Sr}_{5-x}\text{Ba}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  виявився аналогічним такому для системи  $\text{Ca}_{5-x}\text{Ba}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  ( $0,25 < x \leq 0,1$ ) (табл. 4.7).

Таблиця 4.7

Результати рентгенографічного дослідження термооброблених зразків очікуваних твердих розчинів систем  $A^{II}_{5-x}Ba_xTiNb_4O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ).

Валовий склад	Фазовий склад
$Ca_{4,75}Ba_{0,25}TiNb_4O_{17}$	Фаза типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 4$ + фаза зі структурою типу ПС + сліди фази типу $A_5B_5O_{17}$
$Sr_{4,75}Ba_{0,25}TiNb_4O_{17}$	Фаза типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 4$ + фаза зі структурою типу ПС
$A^{II}_{4,5}Ba_{0,5}TiNb_4O_{17}$	
$A^{II}_{4,25}Ba_{0,75}TiNb_4O_{17}$	
$A^{II}_4BaTiNb_4O_{17}$	

#### 4.3. Умови подвійного заміщення лужноземельного металу та атомів титану в ШПС $A^{II}Ln_5Ti_5O_{17}$ ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$ ) по типу $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$

Синтез полікристалічних зразків  $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$  з  $0 < x < 1$  ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La - Nd$ ), проводили шляхом термообробки (1670 К, 2 години) СОГК.

Як відмічалось у попередньому розділі, дифрактограми фаз  $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) з ШПС аналогічні дифрактограмам ромбічних п'ятишарових сполук  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  та  $La_5Ti_4FeO_{17}$ , що дозволяє зробити висновок про їх ізоструктурність, а систематика погасань відбиттів дозволяє віднести вищенаведені фази як до центросиметричної  $Rm\bar{m}n$  так і до полярної просторової групи  $P2nn$ . Результати індексування дифрактограм фаз  $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = Pr, Nd$ ) показали, що на відміну від ромбічних лантанвмісних представників, їх ШПС належить до моноклінної сингонії, а систематика погасань відбиттів на їх дифрактограмах відповідає центросиметричній групі  $P2_1/b$ .

Подвійне ізоморфне заміщення у фазах  $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ , яке одночасно відбувається, як в А -, так і в В - підрешітках ШПС, призводить до різнотипних змін періодів та об'ємів їх елементарних комірок. Так, заміщення йонів  $Ca^{2+}$  (величина  $R_{Ca_{XII}}$  складає 0,148 нм) близькими за розмірами йонами  $La^{3+}$  ( $R_{La_{XII}}$  - 0,150 нм) та  $Pr^{3+}$  ( $R_{Pr_{XII}}$  - 0,146 нм), а йону  $Ti^{4+}$  ( $R_{Ti_{VI}}$  - 0,074 нм) дещо більшими йонами  $Fe^{3+}$  ( $R_{Fe_{VI}}$  - 0,079 нм) збільшує періоди і об'єми елементарних комірок фаз систем  $Ca_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )  $Ln = La, Pr$  (рис. додатка Б.6). У фазах  $Ca_{1-x}Nd_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$  навпаки, із збільшенням величини  $x$  відбувається зменшення періодів та об'ємів їх елементарних комірок, зумовлене введенням значно меншого за розміром йону  $Nd^{3+}$  ( $R_{Nd_{XII}}$  - 0,141 нм), яке не компенсується збільшенням середнього

кристалічного йонного радіусу  $\bar{R}_{B_{VI}}$  внаслідок заміщення  $Ti^{4+} \rightarrow Fe^{3+}$ . Для фаз  $Sr_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$  (зважаючи на значний розмір йону  $Sr^{2+}$  ( $R_{Sr_{XII}} = 0,158$  нм)) можна було б очікувати зменшення періодів і об'ємів елементарних комірок починаючи вже з  $Ln = La$ , однак експериментальні величини періодів і об'ємів елементарних комірок зазначених фаз (рис. додатка Б.7) практично незмінні для  $Ln = La, Pr$  і зменшуються із ростом  $x$  лише при  $Ln = Nd$ . Можливою причиною такої відмінності кальцій- і стронційвмісних фаз типу  $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$  може бути різний характер розподілу йонів кальцію і стронцію у порожнинах октаедричного каркасу ШПС фаз  $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ , в результаті чого їх заміна на йон РЗЕ справляє неідентичний вплив на величини періодів і об'ємів елементарних комірок фаз  $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ . Оскільки структурні дані для  $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$  та  $Ln_5Ti_4FeO_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$ ) відсутні, перевірка висунутого припущення була проведена далі при уточненні структури зазначених сполук.

Аналіз впливу заміщення лужноземельного металу та атомів титану в ШПС  $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La - Nd$ ) по типу  $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$  на кристалографічні параметри одержаних фаз показав, що величини періодів та об'єми елементарних комірок фаз  $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$  монотонно змінюються в залежності від їх складу (значення  $x$ ). При математичній обробці результатів було встановлено, що ці зміни описуються рівняннями парної лінійної регресії табл. 4.8, що дає підстави розглядати їх як неперервні ряди твердих розчинів із п'ятишаровою ШПС.

Таблиця 4.8

Рівняння лінійної регресії ( $a, b, c, V$ ) =  $A + Bx$  залежностей експериментально визначених періодів та об'ємів елементарних комірок шаруватих перовскітоподібних сполук та фаз  $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) із ШПС від складу (значення  $x$ ).

$A^{II}$ Ln	Рівняння лінійної регресії для експериментально визначених періодів та об'ємів елементарних комірок сполук та фаз складу $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$			
	нм	La	Pr	Nd
Ca	період a	$a = 0,3895 + 0,0023x$	$a = 0,7709 + 0,0032x$	$a = 0,7685 - 0,0011x$
	період b	$b = 3,1262 + 0,0068x$	$b = 3,1468 + 0,0055x$	$b = 3,1480 - 0,0060x$
	період c	$c = 0,5512 + 0,0022x$	$c = 0,5471 + 0,0015x$	$c = 0,5457 - 0,0015x$
	$V \text{ нм}^3$	$V = 0,6711 + 0,0082x$	$V = 1,3172 + 0,0115x$	$V = 1,3101 - 0,0078x$
Sr	період a	$a = 0,3911 - 0,0004x$	$a = 0,7734 - 0,0008x$	$a = 0,7710 - 0,0036x$
	період b	$b = 3,1322 - 0,0007x$	$b = 3,1510 - 0,0003x$	$b = 3,1465 - 0,0044x$
	період c	$c = 0,5535 - 0,0009x$	$c = 0,5484 - 0,0005x$	$c = 0,5486 - 0,0044x$
	$V \text{ нм}^3$	$V = 0,6780 - 0,0008x$	$V = 1,3261 - 0,0011x$	$V = 1,3210 - 0,0187x$



#### 4.4. Поліморфні перетворення в умовах високого тиску

Одним із можливих шляхів збільшення числа сполук та фаз типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  із ШПС є перетворення в умовах високих тиску та температури відомих модифікацій сполук та фаз з іншим типом структури в метастабільну модифікацію високого тиску з ШПС за рахунок більш щільної упаковки атомів в останній. Зокрема, в роботах [16, 92, 180, 181] показана можливість реалізації в умовах високих тиску і температури поліморфних перетворень сполук  $LnTaO_4$  із структурою типу фергюсоніту в модифікацію із двошаровою перовскітоподібною структурою та сполук  $A_2B_2O_7$  із структурою ПХ в модифікацію з чотиришаровою перовскітоподібною структурою. Зазначені факти давали підставу для припущення про можливість розширення області існування п'ятишарових сполук із ШПС за рахунок одержання модифікацій високого тиску  $A_5B_5O_{17}$ .

В зв'язку із відсутністю індивідуальних сполук загального складу  $A_5B_5O_{17}$  з іншим та менш щільним ніж ШПС типом структури, як вихідні об'єкти для обробки високим тиском нами були вибрані зразки валових складів  $A^{II}Sm_4Ti_5O_{14}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) та  $Sm_5Ti_4BO_{17}$  ( $B = Fe, Ga$ ), які при синтезі в умовах звичайного тиску є двохфазними (ПХ + слідові кількості фази з ШПС), а величини співвідношень  $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$  для них лише незначно менші мінімально можливих значень для відповідних твердих розчинів з п'ятишаровою перовскітоподібною структурою складів  $A^{II}Ln_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  та  $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La - Nd, Ln^I = Pr - Yb$ ).

Вихідні двохфазні полікристалічні зразки валового складу  $A^{II}Sm_4Ti_5O_{14}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) одержували термообробкою шихти СОГК при 1670 К, двохфазні зразки валового складу  $Sm_5Ti_4FeO_{17}$  та  $Sm_5Ti_4GaO_{17}$  отримували термообробкою при 1620 К шихт СОГ і СОГО відповідно. Вибір саме таких осаджувачів і температур термообробки вихідних зразків обумовлений тим, що за цих умов досягається повнота синтезу близьких за складом однофазних зразків із п'ятишаровою перовскітоподібною структурою, а саме:  $A^{II}Ln_4Ti_5O_{14}$  та  $Ln_5Ti_4BO_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La - Nd, B = Fe, Ga$ ).

Рентгенофазовий аналіз загартованих від  $8,5 \cdot 10^9$  Па, і  $T \leq 2170$  К зразків  $A^{II}Sm_4Ti_5O_{14}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) та  $Sm_5Ti_4FeO_{17}$  не виявив будь яких істотних змін їх фазового складу. Обробка ж двохфазних зразків складу  $Sm_5Ti_4GaO_{17}$  під тиском  $8,5 \cdot 10^9$  Па та при температурах 1770 - 2170 К призводить до значного збільшення вмісту фази із

п'ятишаровою ШПС із одночасним зменшенням кількості фази зі структурою пірохлору. Максимальна (до  $\sim 40\%$ ) кількість п'ятишарової фази спостерігалась в зразку загартованому від  $8,5 \cdot 10^9$  Па і 1970 К (табл. 4.9).

Таблиця 4.9

Результати індексування дифрактограми MBT  $\text{Sm}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$  (відпаленого при 1170 К протягом 2 годин) і періоди елементарних комірок фаз (нм).

$I/I_0$	$d_{\text{експ.}}, \text{ нм}$	hkl	$d_{\text{розн.}}, \text{ нм}$	$I/I_0$	$d_{\text{експ.}}, \text{ нм}$	hkl	$d_{\text{розн.}}, \text{ нм}$
30	0,410	0.-5.-1	0,409	<b>32</b>	<b>0,2559</b>	<b>400</b>	<b>0,2562</b>
8	0,380	200	0,379	<b>23</b>	<b>0,2354</b>	<b>331</b>	<b>0,2346</b>
42	0,312	0.10.0	0,313	8	0,2217	2.-2.2	0,2213
<b>15</b>	<b>0,309</b>	<b>311</b>	<b>0,310</b>	11	0,2212	202	0,2215
10	0,307	2.-3.1	0,306	24	0,2056	0.10.2	0,2053
11	0,307	211	0,308	29	0,19236	-4.2.0	0,19145
<b>100</b>	<b>0,2957</b>	<b>222</b>	<b>0,2961</b>	13	0,18861	0.12.2	0,18843
22	0,2923	091	0,2919	<b>53</b>	<b>0,18179</b>	<b>440</b>	<b>0,18183</b>
43	0,2911	2.-5.1	0,2908	6	0,16349	-4.12.0	0,16325
31	0,2909	231	0,2905	10	0,15782	4.-2.2	0,15736
10	0,2904	260	0,2901	8	0,15675	2.-7.3	0,15692
26	0,2723	0.0.-2	0,2719	8	0,15638	253	0,15662
8	0,2709	0.-1.-2	0,2711	<b>46</b>	<b>0,15446</b>	<b>622</b>	<b>0,15451</b>
28	0,2684	2.-7.1	0,2687	<b>23</b>	<b>0,14873</b>	<b>444</b>	<b>0,14881</b>
34	0,2679	251	0,2685	7	0,14027	4.-12.2	0,14038
Фаза з п'ятишаровою перовскітоподібною структурою ( $a=0,7662(2)$ , $b=3,1428(4)$ , $c=0,5442(2)$ , $\angle\gamma=97,03$ ).				*Пірохлорна фаза ( $a=1,0245(4)$ ).			

\* Пірохлорна фаза виділена напівжирним курсивом.

Дослідження термічної стійкості (прожарювання через 100 К протягом 2 годин) зразків валового складу  $\text{Sm}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$ , що пройшли баричну обробку, показало незмінність їх фазового складу до  $\sim 1070$  К. Відпал цих зразків ( $\sim 40\%$  фази із ШПС + фаза із структурою типу ПХ) в умовах звичайного тиску при 1070 К впродовж 2 годин дещо збільшує вміст фази із структурою пірохлору, а при подальшому збільшенні

температури відпалу до 1170 К фаза із структурою пірохлору знову стає домінуючою, причому періоди елементарних комірок фаз зі структурою пірохлору в двохфазних зразках валового складу  $\text{Sm}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$  як після баричної термообробки, так і після відпалу в умовах звичайного тиску практично незмінні і дорівнюють 1,0241(4) нм.

Одержані для зразка валового складу  $\text{Sm}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$  дані вперше показали принципову можливість одержання п'ятишарових модифікацій високого тиску  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ , які є метастабільними в звичайних умовах і при підвищених температурах зазнають зворотній поліморфний перехід.

Вірогідною причиною неповноти переходу ПХ  $\rightarrow$  ШПС для зразка валового складу  $\text{Sm}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$ , а також негативних результатів для зразків валового складу  $\text{A}^{\text{II}}\text{Sm}_4\text{Ti}_5\text{O}_{14}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) та  $\text{Sm}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  можуть бути необхідність застосування більш високого ( $> 8 \cdot 10^9$  Па) тиску для реалізації переходу ПХ  $\rightarrow$  ШПС або низька стійкість метастабільних п'ятишарових модифікацій високого тиску  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$  при звичайному тиску.

#### 4.5. Загальні особливості ізоморфізму в п'ятишарових сполуках $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$

Аналіз одержаних даних про межі ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в рядах п'ятишарових твердих розчинів  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  та  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) (табл.4.10) показав існування оберненої залежності здатності до ізоморфних заміщень від співвідношення іонних радіусів атомів А - і В – позицій їх ШПС –  $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}} / \bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}}$ ). Так, наприклад, якщо ізоморфна ємність ШПС зменшується в ряду  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17} - \text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17} - \text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ , то відповідні значення співвідношення  $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}} / \bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}}$  цих сполук збільшуються  $2,00 < 2,02 < 2,05$  (табл.4.10). Такий характер залежності величини ізоморфної ємності від співвідношення  $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}} / \bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}}$  свідчить про зменшення стабільності (і відповідно ізоморфної ємності) п'ятишарової ШПС сполук і фаз типу  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$  при наближенні їх величин співвідношення  $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}} / \bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}}$  до максимально можливої величини  $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}} / \bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}}$  для сполук типу  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ , яка за даними [148] складає 2,05, і навпаки, віддалення від верхньої геометричної границі існування п'ятишарових сполук збільшує інтервали ізоморфного заміщення.

Таблиця 4.10

Величини меж ізоморфного заміщення і мінімальні значення  $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$  для фаз  $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ,  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ln}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  з ШПС.

Ln	Ln <sup>I</sup>	$\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$		$\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$		$\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$		$\text{Ln}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ [148]	
		X	Мінімальне значення $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$	X	Мінімальне значення $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$	X	Мінімальне значення $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$	X	Мінімальне значення $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$
La	-	X = 0	2,00	X = 0	2,02	X = 0	2,05	X = 0	2,03
	Pr	0 ≤ X ≤ 5	-	0 ≤ X ≤ 4	-	0 ≤ X ≤ 4	-	0 ≤ X ≤ 4	-
	Nd	0 ≤ X ≤ 5	-	0 ≤ X ≤ 4	-	0 ≤ X ≤ 4	-	0 ≤ X ≤ 4	-
	Sm	0 ≤ X ≤ 2,35	1,935(5)	0 ≤ X ≤ 2,25	1,96(1)	0 ≤ X ≤ 1,6	2,01(1)	0 ≤ X ≤ 2,8	1,92(1)
	Eu	-		-		-		0 ≤ X ≤ 2,4	
	Gd	0 ≤ X ≤ 1,5		0 ≤ X ≤ 1,2		0 ≤ X ≤ 0,9		0 ≤ X ≤ 2,0	
	Dy	0 ≤ X ≤ 1,3		0 ≤ X ≤ 1,1		0 ≤ X ≤ 0,8		-	
	Yb	0 ≤ X ≤ 0,9		0 ≤ X ≤ 0,75		0 ≤ X ≤ 0,55		-	
	Lu	-	-	-	-	-	-	0 ≤ X ≤ 1,2	-
Pr	-	X = 0	1,95	X = 0	1,98	X = 0	2,01	X = 0	1,97
	Nd	0 ≤ X ≤ 5	-	0 ≤ X ≤ 4	-	0 ≤ X ≤ 4	-	0 ≤ X ≤ 4	-
	Sm	0 ≤ X ≤ 1,5	1,92	0 ≤ X ≤ 1,6	1,95(1)	0 ≤ X ≤ 0,95	1,99(1)	0 ≤ X ≤ 2,4	1,92(1)
	Eu	-		-		-		0 ≤ X ≤ 2,0	
	Gd	0 ≤ X ≤ 1,2		0 ≤ X ≤ 0,94		0 ≤ X ≤ 0,55		0 ≤ X ≤ 1,4	
	Dy	0 ≤ X ≤ 0,75		0 ≤ X ≤ 0,7		0 ≤ X ≤ 0,45		0 ≤ X ≤ 1,2	
	Yb	0 ≤ X ≤ 0,55		0 ≤ X ≤ 0,45		0 ≤ X ≤ 0,3		-	
	Lu	-	-	-	-	-	-	0 ≤ X ≤ 0,6	-
Nd	-	X = 0	1,88	X = 0	1,92	X = 0	1,95	X = 0	1,905
	Sm	0 ≤ X ≤ 1,1	1,87	0 ≤ X ≤ 0,75	1,92(1)	0 ≤ X ≤ 0,45	1,95(1)	0 ≤ X ≤ 2,2	1,880(5)
	Gd	0 ≤ X ≤ 0,8		0 ≤ X ≤ 0,5		0 ≤ X ≤ 0,3		-	
	Tb	-		-		-		0 ≤ X ≤ 1,2	
	Dy	0 ≤ X ≤ 0,55		0 ≤ X ≤ 0,5		0 ≤ X ≤ 0,25		-	
	Yb	0 ≤ X ≤ 0,35		0 ≤ X ≤ 0,25		0 ≤ X < 0,25		0 ≤ X ≤ 0,6	

Як показано в [148], серед тонкоблочних представників сімейства сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  максимальну ізоморфну ємність, а значить і найбільш стабільну ШПС мають сполуки типу  $A_4B_4O_{14}$ , перовскітоподібні блоки яких містять чотири шари октаедрів  $BO_6$ , два з яких є внутрішніми, найменш деформованими. Суттєво менша стабільність дво- і тришарової ШПС сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  обумовлена, очевидно, відсутністю внутрішніх, власне “перовскітних”, шарів октаедрів  $BO_6$  при  $n = 2$  та значною напруженістю єдиного внутрішнього шару октаедрів  $BO_6$  у тришаровій ШПС сполук типу  $A_3B_3O_{11}$ .

Співставлення ізоморфної ємності чотиришарових титанатів  $Ln_4Ti_4O_{14}$  та отриманих у цій роботі даних про межі ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишарових ШПС  $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$  по типу  $A^{II}Ln_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$ ) та  $Ln_5Ti_4FeO_{17}$  по типу  $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$  показало зменшення ізоморфної ємності ШПС сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  при  $n > 4$  (табл.4.10). Вищезазначений факт свідчить про нелінійний характер залежності стабільності (ізоморфної ємності) ШПС сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  від товщини їх перовскітоподібних блоків. Дестабілізація (зменшення ізоморфної ємності) ШПС сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$ , яка має місце при збільшенні числа ( $n > 4$ ) шарів октаедрів  $BO_6$  у перовскітоподібних блоках, обумовлена, вірогідно, як труднощами формування довгоперіодних ( $b \geq 3,1$  нм) високовпорядкованих ґраток, так і зменшенням “надлишку” іонів  $O^{2-}$  в перовскітоподібних блоках цих сполук і, відповідно, наближенням їх складу та будови їх ШПС до дуже термодинамічно стабільного перовскіту  $ABO_3$ .

#### **4.6. Кристалохімічні критерії існування сполук і фаз типу $A_5B_5O_{17}$ та взаємозв'язок між деформацією їх структури та межею існування п'ятишарової ШПС**

Цілеспрямований пошук нових перспективних матеріалів на основі п'ятишарових перовскітоподібних сполук типу  $A_5B_5O_{17}$  неможливий без визначення і застосування критеріїв їх існування. Оскільки систематичних досліджень умов ізоморфних заміщень атомів в п'ятишаровій ШПС цих сполук досі не проводилося, попередні спроби визначення умов існування п'ятишарових представників родини сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  враховували наявність лише індивідуальних сполук  $A_5B_5O_{17}$  [38] і їх достовірність,

відповідно, була дуже низькою. В даній роботі проведено уточнення області існування сполук та фаз  $A_5B_5O_{17}$  з ШПС з урахуванням одержаних нами даних про умови ізоморфних заміщень та з урахуванням впливу таких факторів, як координаційне число атомів типу А і В ( $KЧ_A = 12$ ,  $KЧ_B = 6$ ), геометричний критерій у вигляді співвідношення іонних радіусів атомів А - і В - позицій –  $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$  (для обрахунку геометричного критерію використана система кристалічних іонних радіусів Шеннона [179]) та характер хімічних зв'язків у полідрах кристалічної решітки  $A_5B_5O_{17}$ . Вплив останнього фактора враховувався, як описано в [125, 143], за допомогою відносної іонності зв'язку ( $I_{AO}$ ), яка дорівнює відношенню середнього значення ступеня іонності зв'язку А - О ( $\bar{i}_{AO}$ ) до суми середніх значень іонностей усіх зв'язків катіон – кисень у даному кристалі:  $I_{AO} = \bar{i}_{AO}/(\bar{i}_{AO} + \bar{i}_{BO})$  і характеризує частку іонності зв'язку А – О у системі всіх зв'язків кристалу. Ступені іонності зв'язків  $i_{AO}$  і  $i_{BO}$  визначались зі співвідношення  $i_{AO(BO)} = f(\Delta X_{A(B)}^\kappa)$  [182], де  $\Delta X_{A(B)}^\kappa = X_O^\kappa - X_{A(B)}^\kappa$  – різниця електронегативностей атомів кисню та атомів типу А, або, відповідно В, по шкалі кристалічних електронегативностей [182].

З урахуванням одержаних в даній роботі даних про умови ізоморфного заміщення атомів в п'ятишаровій ШПС сполук типу  $A_5B_5O_{17}$ , а також даних попередніх робіт інших авторів [13,21-30,143,183], величини геометричного критерію і відносної іонності зв'язку  $I_{AO}$  для всіх відомих на даний час сполук та фаз типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  з ШПС з  $n = 5$ , знаходяться в межах:

$$1,87 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}} \leq 2,07$$

$$0,56 \leq I_{AO} \leq 0,64$$

а вигляд області їх існування на двовірній діаграмі  $I_{AO} - \bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$  наведено на рис. 4.1. На основі цих критеріїв можна попередньо спрогнозувати можливість синтезу нових сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  з ШПС з  $n = 5$  величини  $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$  та  $\bar{i}_{AO}/(\bar{i}_{AO} + \bar{i}_{BO})$  яких задовольняють визначеним умовам реалізації сполук і фаз типу  $A_5B_5O_{17}$  або близькі до них. Так п'ятишарову перовскітоподібну структуру можуть мати сполуки складу:  $Ln_5Ti_4B^{III}O_{17}$  ( $Ln = La - Nd$ ;  $B^{III} = Al, Mn$ ),  $CdLn_4Ti_5O_{15}$  ( $Ln = La - Pr$ ),  $PbLn_4Ti_5O_{15}$  ( $Ln = Pr - Nd$ ),  $Na_2A^{II}_2CaNb_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ),  $A^{II}_5Nb_4B^{IV}O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ,  $B^{IV} = Zr, Hf, Sn$ ).

Визначені критерії значно спрощують задачу направлено пошуку та синтезу нових шаруватих перовскітоподібних сполук та фаз типу  $A_5B_5O_{17}$ , однак слід відзначити, що вони є необхідними, але недостатніми, оскільки ряд фаз загального

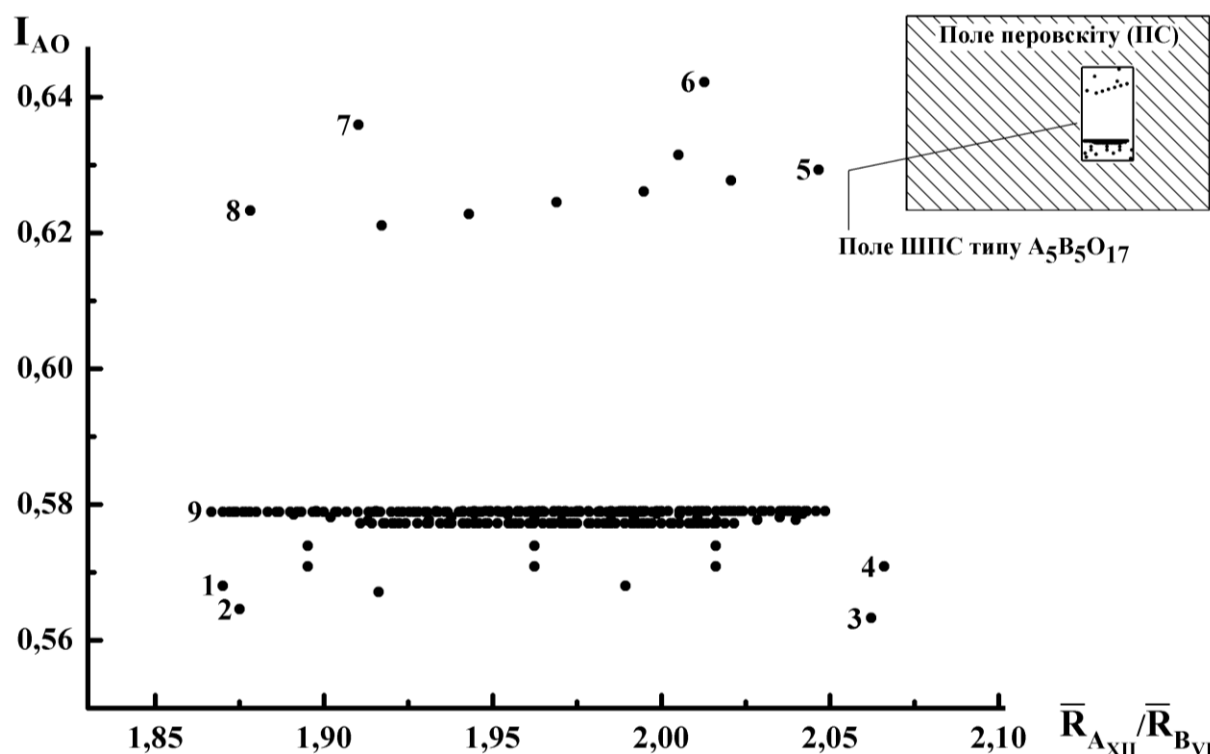


Рис. 4.1. Область існування сполук та фаз типу  $A_5B_5O_{17}$  із ШПС (1 -  $Nd_5Ti_5O_{17}$ , 2 -  $Nd_5Mg_{0.5}Ti_{4.5}O_{17}$ , 3 -  $PbLa_4Ti_5O_{17}$ , 4 -  $La_5Ti_4AlO_{17}$ , 5 -  $Sr_5TiNb_4O_{17}$ , 6 -  $NaSr_4Nb_5O_{17}$ , 7 -  $NaCa_4Nb_5O_{17}$ , 8 -  $Ca_5Nb_5O_{17}$ , 9 -  $Nd_{4.5}Dy_{0.5}Ti_4FeO_{17}$ ).

складу  $A_5B_5O_{17}$ , які їм задовольняють, зокрема, деякі отримані в даній роботі неодноразові зразки, які наведені в таблицях 4.5 4.7, 4.11, не мають п'ятишарової перовскітоподібної структури. Більшість з них містять фази із структурою типу ПС, що цілком прогнозовано, оскільки перовскітна область в декілька разів більша ніж область із п'ятишаровою ШПС, а в координатах  $(\bar{R}_{A_{XII}} / \bar{R}_{B_{VI}}; t_{AO})$  поле ШПС типу  $A_5B_5O_{17}$  знаходиться у середині перовскітної області (рис. 4.1).

Це свідчить про те, що на можливість утворення та існування сполук типу  $A_5B_5O_{17}$  з ШПС впливають не тільки розміри й величини електронегативностей атомів типу А і В, але й ряд інших факторів.

До числа таких факторів можна, без сумніву, віднести особливості кристалічної будови п'ятишарових сполук типу  $A_5B_5O_{17}$ , зокрема характер і ступінь деформації їх ШПС. Однак, обмежене число відомих на момент початку даного дослідження

достатньо довгих морфотропних рядів сполук типу  $A_5B_5O_{17}$  (лише два морфотропних ряди п'ятишарових титанатів  $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ , кожен із яких складався тільки із трьох

Таблиця 4.11

Результати рентгенографічного дослідження термооброблених зразків очікуваних твердих розчинів типу  $A_5B_5O_{15}$  із ШПС.

Гетеровалентне заміщення атомів В – позиції в ШПС сполук типу $A_5B_5O_{15}$	
Валовий склад	Фазовий склад
$A^{II}_5Ti_{1-x}B^{III}_{x/2}Nb_{4+x/2}O_{17}$ ( $A^{II} = Ca, Sr, B^{III} = Fe, Sc, x \leq 0,5$ )	Фаза типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 4$ + фаза зі структурою типу ПС
$A^{II}Ln_4Ti_{5-x}B^{III}_{x/2}Nb_{x/2}O_{17}$ ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = Pr, Nd, B^{III} = Fe, x = 1$ )	Фаза типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 4$ + фаза зі структурою типу ПС
$A^{II}Ln_4Ti_{5-x}B^{III}_{x/2}Nb_{x/2}O_{17}$ ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd, B^{III} = Sc, x = 1$ )	Фаза типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 4$ + фаза зі структурою типу ПС
$A^{II}Ln_4Ti_{5-x}B_x^{IV}O_{17}$ ( $A^{II} = Ca, Sr; Ln = La, Pr, Nd; B_x^{IV} = Zr, x \leq 1$ )	Фаза типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 4$ + фаза зі структурою типу ПХ

сполук ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$ )), унеможливило достовірне встановлення зв'язку між особливостями будови та межами існування п'ятишарових представників сімейства сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$ . Суттєве збільшення кількості членів морфотропних рядів із п'ятишаровою перовскітоподібною структурою, яке досягнуте в даній роботі шляхом синтезу твердих розчинів складу  $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ,  $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ,  $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$ ), дало змогу вирішити цю задачу на основі достатньо великого достовірного масиву даних.

Визначення характеру і оцінка ступеня деформації ШПС у представників родини сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$ , а також пошук кореляцій між параметрами деформації їх кристалічної структури і місцезоташуванням границі морфотропного переходу проведено в даній роботі із використанням запропонованої в [38,148] методики теоретичного розрахунку періодів і об'ємів елементарних ґраток гіпотетичної недеформованої ШПС сполук та твердих розчинів загального складу  $A_5B_5O_{17}$  виходячи із розмірів катіонів типів А і В. Вона базується на моделі ідеалізованої ШПС сполук  $A_nB_nO_{3n+2}$ , яка одержується розрізанням недеформованої ґратки кубічного перовскіту, а



також на допущенні про рівність об'ємів елементарних комірок ідеалізованої і реальної (деформованої) ШПС сполук  $A_nB_nO_{3n+2}$ .

У використаній моделі період елементарної комірки кубічного перовскіту ( $a_{\text{ПС}}$ ) і періоди ромбічної установки ідеалізованої ШПС ( $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ) взаємозв'язані співвідношеннями:

$$a^* = 2 a_{\text{ПС}}$$

$$b^* = n a_{\text{ПС}} \sqrt{2} + 2K$$

$$c^* = a_{\text{ПС}} \sqrt{2}$$

( $n$  – число шарів октаедрів  $BO_6$  у перовскітоподібному блоці (для п'ятишарових сполук рівне 5),  $K$  – відстань між двома сусідніми перовскітоподібними блоками, що дорівнює  $2/5 a_{\text{ПС}} \sqrt{2}$ ), а величина об'єму елементарної комірки ідеальної ШПС  $A_nB_nO_{3n+2}$  ( $V^*$ ) складає:

$$V^* = a_{\text{ПС}}^3 (4n + 3,2).$$

Для розрахунку величини  $a_{\text{ПС}}$  найбільш прийнятним є емпіричне рівняння:

$$a_{\text{ПС}} = 1,33R_{B_{VI}} + 0,60R_{A_{VIII}} + 0,236 \text{ нм} \quad [183]$$

( $R_{B_{VI}}$  і  $R_{A_{VIII}}$  – ефективні іонні радіуси катіонів В і А з координаційними числами 6 і 8 відповідно [179]).

Перевірка запропонованої методики показала достатньо хороший збіг розрахункових ( $V^*$ ) і експериментальних ( $V$ ) величин об'ємів елементарних комірок (ромбічна установка) для всіх відомих сполук і фаз типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  з ШПС із  $n \geq 4$ . Зокрема, максимальне відносне відхилення об'ємів  $(V - V^*)/V^*$  для відомих титанатів  $A_nTi_nO_{3n+2}$  не перевищує 0,5%. Співпадання величин  $V^*$  і  $V$  свідчить про практичну рівність об'ємів ідеальної і реальної (деформованої) ШПС сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  і вказує на можливість використання даної методики для безекспериментального розрахунку об'ємів елементарних комірок як існуючих, так і прогнозованих гіпотетичних сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  із ШПС, а аналіз експериментальних ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) і ідеальних ( $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ) величин періодів їх елементарних комірок надає можливість отримати відомості про характер і величину деформації ШПС сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$ .

Для мінімізації впливу характеру хімічного зв'язку на величину деформації ШПС в даній роботі як об'єкти дослідження були вибрані синтезовані нами п'ятишарові

перовскітоподібні фази складу  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) із близькими значеннями величин електронегативностей атомів у А – та В – позиціях. Як було показано вище, ШПС сполук  $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  та фаз  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  при  $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$  належить до ромбічної сингонії, а у випадку  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$  до моноклінної сингонії. Оскільки виконання даного завдання вимагає проведення аналізу однотипних кристалографічних характеристик усіх об'єктів, а обидві установки сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  є взаємозв'язаними ( $a_m = 2a_p$ ,  $b_m = b_p/\sin \gamma$ ,  $c_m = c_p$ ), то в даній роботі була використана єдина ромбічна установка всіх зразків.

Як видно з рис. 4.2, 4.3, експериментальні періоди елементарних ромбічних комірок (a,b,c) фаз із ШПС в рядах твердих розчинів  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  монотонно зменшуються із зменшенням величини середнього іонного радіусу атомів А – позиції ШПС  $\bar{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}$ , а математично-статистична обробка залежностей  $(a,b,c) = f(\bar{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}})$  показала, що вони описуються рівняннями парної лінійної регресії (табл. 4.12).

Співставлення експериментальних значень періодів елементарних ромбічних комірок шаруватих перовскітоподібних сполук  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ,  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) та фаз  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  з ШПС із відповідними величинами, розрахованими за моделлю ідеалізованої ШПС ( $a^*, b^*, c^*$ ), показало, що реальна структура цих об'єктів розширена в напрямку осей X і Z („довжина” і „ширина” перовскітоподібних блоків) і стиснута в напрямку довгої осі Y („товщина” перовскітоподібних блоків). Із зменшенням величини середнього іонного радіусу атомів А – позиції величина деформації реальної ШПС (значення  $a - a^*$ ,  $b^* - b$ ,  $c - c^*$ ) у ізоморфних рядах цих твердих розчинів поступово знижується (рис. 4.2, 4.3).

Зважаючи на близький характер хімічного зв'язку А – О в межах кожного досліджуваного ізоморфного ряду, можна достатньо обґрунтовано припустити, що основною причиною деформації реальної структури твердих розчинів  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  і  $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  є розмірний фактор, а саме: невідповідність (замалий розмір) пустот ідеальної ШПС розмірам іонів Ln ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ ). Наслідком цього є деформація поліедрів  $\text{AO}_n$  і октаедрів  $\text{BO}_6$ , а при

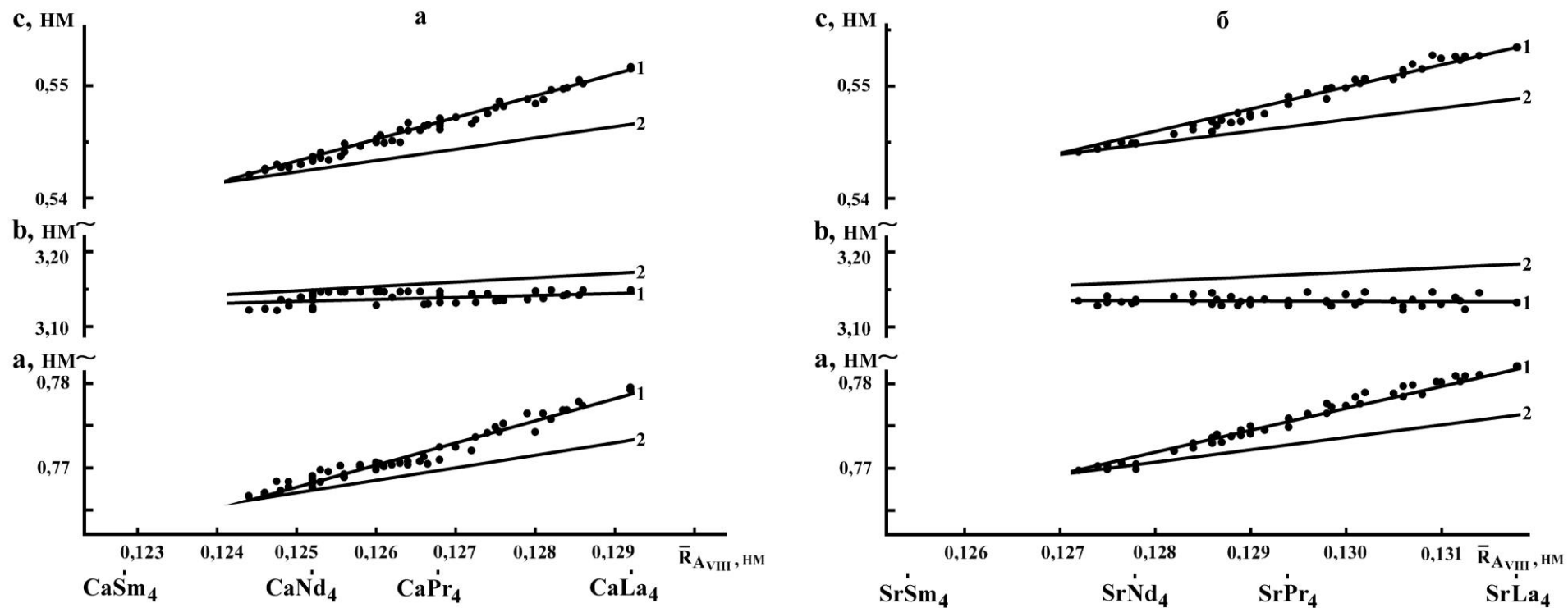


Рис. 4.2 Залежність періодів елементарних комірок (ромбічна установка) п'ятишарових сполук та фаз (а –  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ , б –  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) від величини середнього кристалічного іонного радіусу атомів

A – позиції  $\bar{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}$ : 1 – експериментальні дані, 2 – розрахункові дані для ідеальної ШПС).

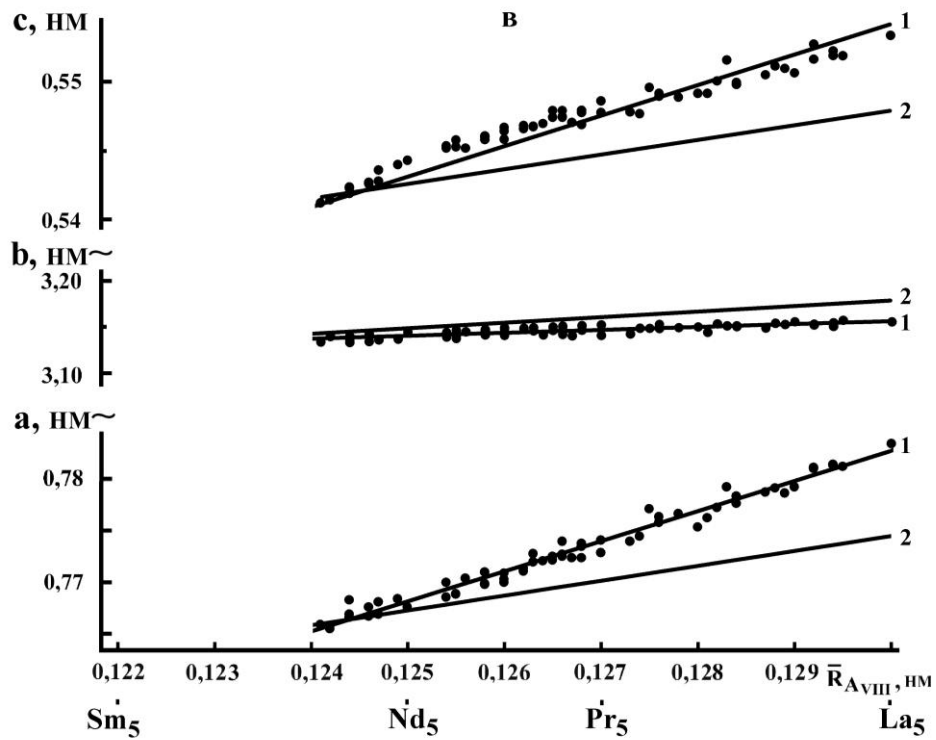


Рис. 4.3 Залежність періодів елементарних комірок (ромбічна установка) п'ятишарових сполук та фаз  $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) від величини середнього кристалічного іонного радіусу атомів А – позиції  $\bar{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}$ : 1 – експериментальні дані, 2 – розрахункові дані для ідеальної ШПС).

Таблиця 4.12

Рівняння лінійної регресії залежностей експериментально визначених періодів елементарних ромбічних комірок шаруватих перовскітоподібних сполук  $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ,  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) та фаз  $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ,  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  і  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  із ШПС від величини середнього кристалічного іонного радіусу атомів А - позиції  $\bar{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}$ .

Склад	Рівняння лінійної регресії для експериментально визначених періодів елементарних ромбічних комірок		
	період а	період b	період с
$\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$	$a = 0,401(8) + 2,93(6)x$	$b = 2,74(4) + 3,2(3)x$	$c = 0,307(6) + 1,89(5)x$
$\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	$a = 0,439(9) + 2,63(7)x$	$b = 2,81(8) + 2,6(7)x$	$c = 0,296(4) + 1,97(3)x$
$\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	$a = 0,402(6) + 2,88(5)x$	$b = 3,14(5) + 0,5(3)x$	$c = 0,267(4) + 2,17(3)x$

зменшенні розмірів Ln і збільшенні вмісту малих за розмірами  $\text{Ln}^{\text{I}}$  ( $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm} - \text{Yb}$ ) деформація реальної ШПС цих об'єктів відповідно зменшується.

В ізоморфних рядах фаз типу  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  деформація ШПС вздовж осей X і Z зникає при величинах середнього іонного радіусу атомів A - позиції ( $\bar{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}$ ) рівних 0,1241(4) нм, 0,1269(3) нм та 0,1245(3) нм відповідно (табл.4.13, рис. 4.2, 4.3). На жаль координати точок перетину прямих  $(b) = f(x)$  і  $(b^*) = f(x)$  можуть бути оцінені лише методом екстраполяції, тому достатньо точне визначення величини  $\bar{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}$ , при якій зникає деформація ШПС вздовж осі Y, неможливе.

Таблиця 4.13

Величини середнього іонного радіусу атомів A - позиції у точках зникнення деформації ШПС та мінімально можливі величини середнього іонного радіусу атомів A - позиції в ізоморфних рядах шаруватих перовскітоподібних фаз  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  і  $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ).

Ізоморфний ряд	Величина середнього іонного радіусу атомів A - позиції ( $\bar{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}$ (нм)) у точці зникнення деформації ШПС вздовж осей X і Z.	Мінімально можлива величина середнього іонного радіусу атомів A - позиції ( $\bar{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}$ (нм)).
$\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	0,1241(4)	0,1246(2)
$\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	0,1269(3)	0,1274(2)
$\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$	0,1245(3)	0,1242(2)

Співставлення величин  $\bar{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}$  в точках зникнення деформації ШПС вздовж осей X і Z із мінімально можливими величинами  $\bar{R}_{\text{A}_{\text{VIII}}}$  в ізоморфних рядах шаруватих перовскітоподібних фаз типу  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  та  $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  показало їх практичне точне (в межах похибки визначення) співпадання. Вищевстановлений факт дає підстави для висновку, що утворення і існування п'ятишарових перовскітоподібних сполук і фаз типу  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$  можливе лише при певній ( $a > a^*$ ,  $b < b^*$ ,  $c > c^*$ ) деформації їх кристалічної структури, оскільки при її навіть частковому (вздовж лише частини осей) зникненні відбувається морфотропний перехід від ШПС до іншого типу структури.

### Короткі висновки:

Таким чином, в роботі визначені умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишарових сполуках  $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ ,  $Ln_5Ti_4FeO_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$ ) по типу  $A^{II}Ln_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  та  $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$  ( $Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$ ), атомів лужноземельного металу  $Ca \rightarrow Sr$  в системах  $Ca_{1-x}Sr_xLn_4Ti_5O_{17}$  ( $Ln = La - Nd$ ) і  $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$ , умови подвійного заміщення, що відбувається одночасно, як в А- так і в В- підрешітках  $A^{II} \rightarrow Ln$  і  $Ti \rightarrow Fe$  ( $A^{II} = Ca, Sr; Ln = La - Nd$ ) по типу  $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ , встановлено природу синтезованих фаз та показано, що розміри областей існування наведених твердих розчинів з ШПС визначаються лише геометричним фактором (співвідношенням середніх іонних радіусів атомів А - і В - позицій  $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$ ). Аналіз одержаних результатів свідчить про зменшення ізоморфної ємності (і відповідно стабільності) п'ятишарової ШПС  $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ ,  $Ln_5Ti_4FeO_{17}$  в порівнянні з чотиришаровою ШПС сполук  $Ln_4Ti_4O_{14}$ , а також вказує на нелінійний характер залежності стабільності (ізоморфної ємності) ШПС сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  від товщини їх перовскітоподібних блоків.

З урахуванням відомих та одержаних даних про умови та границі різних типів ізоморфних заміщень, як в А- так і в В - позиціях в ШПС сполук типу  $A_5B_5O_{17}$ , було проведено уточнення величини геометричного критерію і відносної іонності зв'язку  $I_{AO}$  для відомих на даний час сполук та фаз типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  з ШПС з  $n = 5$ , встановлено, що вони знаходяться в межах:  $1,87 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}} \leq 2,07$ ;  $0,56 \leq I_{AO} \leq 0,64$ .

Результати аналізу теоретично розрахованих і визначених експериментально періодів елементарних комірок багаточисельних п'ятишарових фаз ізоморфних рядів складу  $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ,  $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ,  $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$ ) показали наявність деформації їх ШПС і дозволили достовірно встановити існування зв'язку між характером і величиною деформації кристалічної структури п'ятишарових сполук і фаз типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  та місцезосташуванням границі їх морфотропного переходу. Отримані результати можуть бути використані для уточнення існування області фаз типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  з ШПС в цілому та пояснюють негативні результати неодноразових спроб синтезу в умовах звичайного тиску п'ятишарових титанатів  $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ ,  $Ln_5Ti_4FeO_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = Sm - Lu$ ) і представляють безсумнівний інтерес для вирішення завдань ціленаправленого пошуку і синтезу нових сполук і ізоморфнозаміщених фаз загального складу  $A_nB_nO_{3n+2}$ .

## РОЗДІЛ 5

### КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА І ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКИ СКЛАД - ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ П'ЯТИШАРОВИХ СПОЛУК ТА ФАЗ ТИПУ $A_5B_5O_{17}$

Одним із факторів, які найбільш суттєво впливають на властивості шаруватих перовскітоподібних сполук, є особливості будови їх ШПС, проте кристалічна структура багат шарових ( $n > 4$ ) представників сімейства  $A_nB_nO_{3n+2}$  досі залишається малодослідженою. Тому, одним із завдань цієї роботи було визначення структури п'ятишарових сполук та ізоморфнозаміщених фаз типу  $A_5B_5O_{17}$ , встановлення для них взаємозв'язків склад – особливості будови ШПС та співставлення особливостей будови їх ШПС із будовою інших відомих шаруватих перовскітоподібних сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$ .

#### 5.1 Кристалічна структура $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$ )

Дослідження кристалічних структур  $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$ ) проведено методом порошку на полікристалічних зразках синтезованих термообробкою (1670 К,  $\tau = 2$  години) СОГК. Зазначена методика хімічного синтезу забезпечила одержання однофазних зразків  $CaLn_4Ti_5O_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ),  $SrLa_4Ti_5O_{17}$  та зразків  $SrPr_4Ti_5O_{17}$  з незначною кількістю домішкового проміжного кристалічного продукту взаємодії сумісноосаджених гідроксикарбонатів стронцію, празеодиму і титану. Спроби ж синтезу у вищенаведених умовах  $SrNd_4Ti_5O_{17}$  привели до одержання зразків із таким кількісним вмістом проміжного продукту, який унеможливив проведення надійного уточнення кристалічної ШПС цієї сполуки.

Дифракційні спектри записано на дифрактометрі ДРОН - 3 в дискретному режимі (крок сканування  $0,03^\circ$ , експозиція в точці 5 секунд) на мідному фільтрованому випромінюванні.

Дифрактограми  $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) проіндексовано в ромбічній сингонії. Систематика погасань вказує на належність їх кристалічних структур до полярної групи симетрії  $P2nn$  або ж до центросиметричної групи  $Pmnn$ . Враховуючи вищезазначене, нами було проведено уточнення двох початкових моделей структури сполук  $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ): нецентросиметричної ( $P2nn$ ) і центросиметричної

(Pmnn), при побудові яких використані координати атомів в структурах  $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  (пр.гр. Pmnn) [107] та  $\text{Sr}_5\text{Nb}_5\text{O}_{17}$  (пр. гр. P2nn) [108].

Індексування дифрактограм  $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) та  $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  показало належність їх кристалічної структури до моноклінної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах цих сполук відповідає центросиметричній просторовій групі симетрії  $P2_1/b$ . Початкові координатні параметри атомів у моноклінних моделях структури  $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) та  $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  отримані шляхом перерахунку відповідних координатних параметрів атомів у ромбічних моделях структури  $A^{\text{II}}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) за допомогою матриці перетворення координат, визначеної із взаємозв'язку ромбічної та моноклінної установок цих сполук ( $a_m = 2a_p$ ,  $b_m = b_p/\sin \gamma$ ,  $c_m = c_p$ ) (рис.1.4).

Співставлення експериментальних і розрахункових значень інтенсивностей для уточнених моделей структури  $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ),  $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) показало їх задовільну збіжність. Результати уточнення кристалічних структур зазначених сполук наведені в додатках. В.3, В.4, В.6, В.7, В.9- В.11, В.13, В.14, а їх дифрактограми в додатках на рис. В.1, В.2. Уточнений при розрахунку структури склад цих сполук в межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

Враховуючи незначну різницю в величинах  $R_w$  обох (пр. гр. P2nn та Pmnn) моделей структури  $A^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ), вибір між можливою центро- або нецентросиметричною просторовими групами досліджуваних сполук був здійснений на підставі вимірів їх нелінійно-оптичних характеристик. Тест на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання полікристалічними зразками  $A^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) показав, що відносна інтенсивність сигналу  $I_{2\omega}$  цих зразків становить лише 0,005 - 0,006  $I_{2\omega}$  для нецентросиметричної сполуки  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ . Такий незначний сигнал  $I_{2\omega}$  однозначно вказує на належність ШПС  $A^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) до центросиметричної групи Pmnn.

Структура  $A^{\text{II}}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ,  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) шарова, а її основними структурними одиницями є двовимірні (безкінечні в напрямках осей X і Z) перовскітоподібні блоки, які зсунуті один відносно одного на половину періоду  $a$  в напрямку осі X та чергуються вздовж осі Y і складаються із п'яти шарів з'єднаних вершинами деформованих октаедрів  $\text{TiO}_6$  (рис. 5.1, 5.2).



Вказані перовскітоподібні блоки розділені шарами деформованих, об'єднаних спільними ребрами дев'ятивершинників  $(A^{II}, La)O_9$ , в ШПС  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ), та десятивершинників  $(A^{II}, Ln)O_{10}$  в ШПС  $CaLn_4Ti_5O_{17}$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) та  $SrPr_4Ti_5O_{17}$ , таким чином, що безпосередній зв'язок між октаедрами  $TiO_6$  прилеглих перовскітоподібних блоків відсутній, а з'єднання блоків між собою досягається за допомогою міжблочних зв'язків -  $O - (A^{II}, La)(3) - O -$  у ШПС  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) та зв'язків типу -  $O - (A^{II}, Ln)(1,2) - O -$  у ШПС  $CaLn_4Ti_5O_{17}$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) та  $SrPr_4Ti_5O_{17}$ . В оточення міжблочних атомів типу А крім атомів кисню їхнього власного блоку входять по два атоми кисню прилеглого блоку.

Утворення такого роду зв'язків обумовлює зсув зовнішньоблочних атомів  $(A^{II}, La)(3)$  ромбічної та атомів  $(A^{II}, Ln)(1)$  і  $(A^{II}, Ln)(2)$  моноклінних структур із кубооктаедричних пустот майже до границі перовскітоподібного блоку, результатом чого є зменшення їх координаційного числа до 9 та 10 відповідно. При цьому, як в ШПС  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) так і в ШПС  $CaLn_4Ti_5O_{17}$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) та  $SrPr_4Ti_5O_{17}$  в оточення зовнішньоблочних атомів типу А входять два атоми кисню прилеглого блоку, решта ж атомів кисню належить до того самого блоку, що і атом типу А.

Так, у ромбічного  $CaLa_4Ti_5O_{17}$  атоми  $(Ca, La)(3)$  оточені сімома атомами кисню ( $O(6), 2O(5), 2O(8), 2O(4)$ ) того ж самого блоку і двома атомами кисню ( $O(5)$  і  $O(8)$ ) прилеглого блоку на відстанях від 0,232(6) до 0,321(5) нм (додаток В.5). Наступний, десятий атом кисню віддалений від  $(Ca, La)(3)$  на відстань 0,381(6) нм.

Діапазон відстаней між зовнішньоблочними атомами  $A(1)$  і атомами кисню у моноклінній ШПС сполук  $CaPr_4Ti_5O_{17}$  і  $CaNd_4Ti_5O_{17}$  складає 0,235(3) – 0,317(2) нм (додаток В.9) та 0,232(1) – 0,322(2) нм відповідно. Близькі відстані спостерігаються і між другим міжблочним атомом  $A(2)$  і атомами кисню у тій же відповідності сполук: 0,234(2) – 0,335(2) нм та 0,232(1) – 0,339(2) нм. Координаційне число зміщених в напрямку границі блоку зовнішньоблочних атомів  $A(3)$  у ромбічному  $SrLa_4Ti_5O_{17}$  складає 9, а в моноклінному  $SrPr_4Ti_5O_{17}$  для  $A(1)$  і  $A(2)$  дорівнює 10. При цьому, як у  $SrLa_4Ti_5O_{17}$  так і у  $SrPr_4Ti_5O_{17}$  в їх оточення входять два атоми кисню прилеглого блоку, решта ж відноситься до того самого блоку. Внутрішньоблочні атоми оточені дванадцятьма атомами кисню, які утворюють навколо них деформовані кубооктаедри.

Такий розподіл міжблочних зв'язків обумовлює легке сколювання кристалітів  $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$ ) вздовж міжблочних границь. Координаційне

число внутрішньоблочних атомів  $(A^{II},La)(1)$  і  $(A^{II},La)(2)$  в ШПС  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) та атомів  $(A^{II},Ln)(3)$ ,  $(A^{II},Ln)(4)$ ,  $(A^{II},Ln)(5)$  в ШПС  $CaLn_4Ti_5O_{17}$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) та

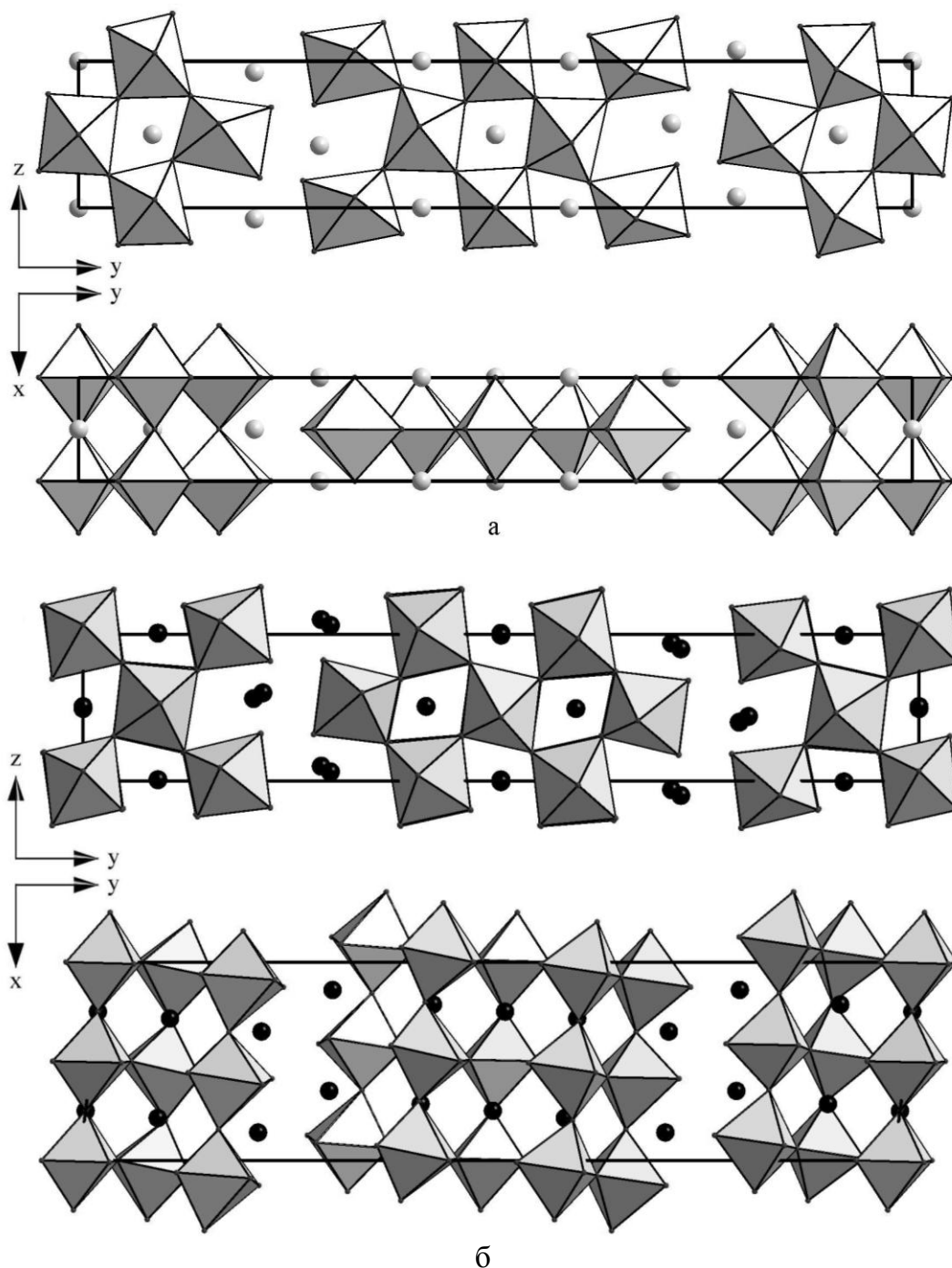


Рис. 5.1 Проекції структур  $CaLa_4Ti_5O_{17}$  та  $SrPr_4Ti_5O_{17}$  на площини  $YZ$  і  $XY$  у вигляді октаєдрів  $TiO_6$  та атомів  $CaLa$  ( $\bullet$ ),  $SrPr$  ( $\bullet$ ): а -  $CaLa_4Ti_5O_{17}$  (пр. гр.  $Pmnn$ ), б -  $SrPr_4Ti_5O_{17}$  (пр. гр.  $P2_1/b$ ).

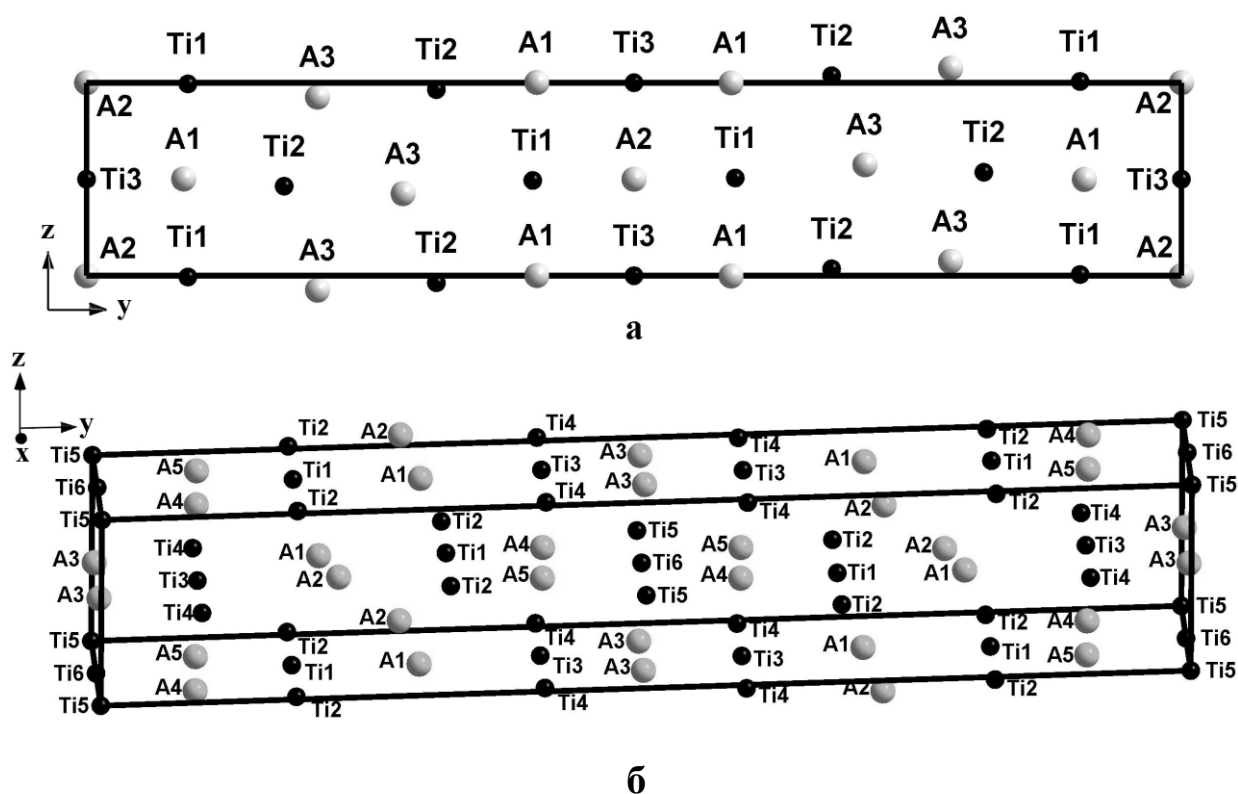


Рис. 5.2 Проекція кристалічної структури  $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  на площину YZ (наведені тільки важкі атоми). а -  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (пр. гр.  $Pmnn$ ) ( $A1 - 0,27\text{Ca} + 0,73\text{La}$ ,  $A2 - 0,20\text{Ca} + 0,80\text{La}$ ,  $A3 - 0,13\text{Ca} + 0,87\text{La}$ ), б –  $\text{CaNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (пр. гр.  $P2_1/b$ ) ( $A1 - 0,19\text{Ca} + 0,81\text{Nd}$ ,  $A2 - 0,08\text{Ca} + 0,92\text{NdLa}$ ,  $A3 - 0,23\text{Ca} + 0,77\text{Nd}$ ,  $A4 - 0,20\text{Ca} + 0,80\text{Nd}$ ,  $A5 - 0,30\text{Ca} + 0,70\text{Nd}$ ).

$\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  дорівнює 12, а їх координаційний поліедр представляє собою деформований кубооктаедр.

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  $\text{Me} - \text{O}$ ,  $n$  – координаційне число  $\text{Me}$ ) ступінь деформації октаедрів  $\text{TiO}_6$  в ШПС  $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ),  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  мінімальна в октаедрів  $\text{TiO}_6$ , які розташовані в центрі перовскітоподібного блоку (додатки В.5, В.8, В.12, В.15). Аналогічний характер залежності ступеня деформації октаедрів  $\text{TiO}_6$  від їх положення в перовскітоподібному блоці мають чотиришарова структура  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  [184] та шестишарова структура  $\text{Ca}_2\text{Nd}_4\text{Ti}_6\text{O}_{20}$  [12].

Як показали результати уточнення структур, найбільш суттєва відмінність між ШПС сполук  $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) і  $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) полягає в характері розподілу катіонів лужноземельного та рідкісноземельного металів в межах

п'ятишарового перовскітоподібного блоку. На відміну від  $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ , де локалізація катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Ln}^{3+}$  має частково впорядкований характер із переважним розміщенням  $\text{Ln}^{3+}$  у зовнішніх шарах перовскітоподібного блоку, в ШПС сполук  $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  має місце статистичний розподіл різнотипних катіонів  $\text{Sr}^{2+}$  і  $\text{Ln}^{3+}$  у перовскітоподібних блоках (табл. 5.1).

З кристалографічної точки зору утворення сполук  $A_{n-4}^I A_4^{II} B_n O_{3n+2}$  ( $A^I = \text{Ca}, \text{Sr}; A^{II} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) із  $n \geq 5$  можна розглядати як результат нарощування перовскітом  $A^I \text{BO}_3$  числа шарів октаедрів  $\text{BO}_6$  в перовскітоподібних блоках чотиришарових сполук складу  $A_4^{II} B_4 O_{14}$ . Атоми  $A^I$  і  $A^{II}$  при цьому розташовуються в міжоктаедричному просторі, однак досі не з'ясованими є фактори, які визначають характер розподілу цих атомів по неоднотипних пустотах блоків ШПС сполук  $A_{n-4}^I A_4^{II} B_n O_{3n+2}$ .

Аналіз одержаних нами даних про особливості заповнення атомами типу А позицій в перовскітоподібних блоках ШПС  $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) і  $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ), а також аналогічних відомих даних для інших індивідуальних сполук загального складу  $A_{n-4}^I A_4^{II} B_n O_{3n+2}$  із  $n \geq 5$  (табл. 5.1), дозволив встановити існування залежності характеру розподілу атомів  $A^I$  і  $A^{II}$  в ШПС сполук  $A_{n-4}^I A_4^{II} B_n O_{3n+2}$  від співвідношення розмірів атомів типу  $A^I$ ,  $A^{II}$  і В та характеру хімічного зв'язку  $\text{Me} - \text{O}$  в цих сполуках. Останній фактор враховували за допомогою співставлення величин іонності зв'язків  $i_{\text{Me} - \text{O}}$ , які визначалися із використанням шкали кристалічних електронегативностей [182].

Як видно з даних табл. 5.1, при відносно малій різниці у розмірах атомів типу  $A^I$  і  $A^{II}$  ( $(R_{A_{XII}^I} - R_{A_{XII}^{II}})/R_{B_{VI}} \leq 0,09$  та  $R_{A_{XII}^I}/R_{B_{VI}} \leq 1,99$ ) і у величинах іонностей зв'язків  $A^I - \text{O}$  і  $A^{II} - \text{O}$  ( $i_{A^I - \text{O}}/i_{A^{II} - \text{O}} \leq 1,08$  та  $(i_{A^I - \text{O}} - i_{A^{II} - \text{O}})/i_{B - \text{O}} \leq 0,13$ ) в ШПС сполук  $A_{n-4}^I A_4^{II} B_n O_{3n+2}$  із  $n \geq 5$  має місце часткове упорядкування атомів типу  $A^I$  і  $A^{II}$  із переважною локалізацією  $A^{II}$  на границях блоку. Участь зовнішньоблочних атомів типу А у “зшивці” сусідніх перовскітоподібних блоків передбачає більшу направленість їх зв'язків  $A - \text{O}$ , ніж у внутрішньоблочних атомів типу А, для яких характерно координаційне число 12. Тому можна допустити, що у випадку незначного впливу розмірного фактору причиною вищезазначеного характеру локалізації атомів типу  $A^{II}$  в

Таблиця 5.1.

Характер заповнення позицій типу А в ШПС сполук типу  $A_{n-4}^I A_4^{II} B_n O_{3n+2}$  та їх деякі кристалохімічні характеристики.

Сполука	Місце- знаходження шару в блоці	Заповнення позиції типу А в даному місці блоку ( $x A^I + y A^{II}$ )	Тип розподілу атомів $A^I$ і $A^{II}$	$\frac{R_{A_{XII}^I}}{R_{B_{VI}}}$	$\frac{R_{A_{XII}^I} - R_{A_{XII}^{II}}}{R_{B_{VI}}}$	$\frac{i_{A^I-O}}{i_{A^{II}-O}}$	$\frac{i_{A^I-O} - i_{A^{II}-O}}{i_{B-O}}$
$n = 5$ $NaCa_4Nb_5O_{17}$ [28]	краї блоку проміжне центр блоку	(0,00Na + 1,00Ca)* (0,3735Na + 0,6265Ca)* (0,253Na + 0,747Ca)	частково упорядкований	1,96	0,06	1,07	0,13
$n = 5$ $CaLa_4Ti_5O_{17}$	краї блоку проміжне центр блоку	(0,23Ca + 0,77La) (0,12Ca + 0,88La) (0,25Ca + 0,75La)	– “ – “ – “–	1,99	-0,03	1,08	0,10
$n = 5$ $CaPr_4Ti_5O_{17}$	краї блоку проміжне центр блоку	(0,135Ca + 0,865Pr)* (0,25Ca + 0,75Pr)* (0,23Ca + 0,77Pr)	– “ – “ – “–	1,99	0,03	1,08	0,10
$n = 5$ $CaNd_4Ti_5O_{17}$	краї блоку проміжне центр блоку	(0,135Ca + 0,865Nd)* (0,25Ca + 0,75Nd)* (0,23Ca + 0,77Nd)	– “ – “ – “–	1,99	0,09	1,08	0,10
$n = 6$ $Ca_2Nd_4Ti_6O_{20}$ [12]	краї блоку центр блоку	доля Ca < статистичної доля Nd > статистичної доля Ca > статистичної доля Nd < статистичної	– “ – “ – “–	1,99	0,09	1,08	0,10
$n = 5$ $SrLa_4Ti_5O_{17}$	краї блоку проміжне центр блоку	(0,20Sr + 0,80La) (0,20Sr + 0,80La) (0,20Sr + 0,80La)	статистичний	2,12	0,11	1,12	0,15
$n = 5$ $SrPr_4Ti_5O_{17}$	краї блоку проміжне центр блоку	(0,20Sr + 0,80Pr)* (0,20Sr + 0,80Pr)* (0,20Sr + 0,80Pr)	– “ – “ – “–	2,12	0,16	1,12	0,15

\* - середнє значення двох позицій атомів типу А, які розташовані в даному місці перовскітоподібного блоку (сполуки типу  $A_{n-4}^I A_4^{II} B_n O_{3n+2}$  із  $a \approx 2a_{\text{перовскіту}}$ ); в роботі використана система кристалічних іонних радіусів [179].

ШПС  $A_{n-4}^I A_4^{II} B_n O_{3n+2}$  є, в основному, більш ковалентний характер зв'язку  $A^{II} - O$  в порівнянні із зв'язком  $A^I - O$ .

При одночасному зростанні розмірів атомів типу  $A^I$  і величин іонності зв'язку  $A^I - O$  відбувається зміна частково впорядкованого розподілу атомів типу  $A^I$  і  $A^{II}$  в ШПС  $NaCa_4Nb_5O_{17}$ ,  $CaLn_4Ti_5O_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ) та  $Ca_2Nd_4Ti_6O_{20}$  на їх повністю статистичне розміщення в перовскітоподібних блоках ШПС  $SrLn_4Ti_5O_{17}$  ( $Ln = La, Pr$ ) (табл. 5.1).

## 5.2 Кристалічна структура $CaLa_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ( $Ln^I = Gd, Dy$ )

До числа найбільш суттєвих чинників, які визначають межі ізоморфного заміщення, безсумнівно відносяться розміри атомів замісників, однак яким саме способом цей фактор впливає на інтервали існування твердих розчинів на основі сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  з ШПС залишалося досі невідомим.

Очевидно, що суть цього впливу в певній мірі може бути встановлена шляхом аналізу особливостей ШПС твердих розчинів загального складу  $A_{n-x}A_x^I B_n O_{3n+2}$  в яких атоми  $A$  і  $A^I$  відрізняються лише своїми розмірами, а за рештою характеристик є повними аналогами. Серед п'ятишарових твердих розчинів найбільш точно зазначеним вимогам відповідають шаруваті фази  $A^{II}Ln_{4-x}Ln^ITi_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La - Nd, Ln^I = Sm - Lu$ ). Області існування зазначених фаз було детально розглянуто в попередньому розділі, однак досліджень особливостей будови ШПС будь яких п'ятишарових твердих розчинів досі не проводилось.

Враховуючи вищенаведене, однією із задач даної роботи було визначення п'ятишарової перовскітоподібної структури твердих розчинів  $A^{II}Ln_{4-x}Ln^ITi_5O_{17}$  та пошук зв'язків між особливостями їх будови та обмеженістю твердих розчинів із ШПС в ряду фаз  $A^{II}Ln_{4-x}Ln^ITi_5O_{17}$ .

За об'єкти дослідження нами були обрані п'ятишарові перовскітоподібні фази  $CaLa_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  із ступенем заміщення атомів лантану наближеним до максимально можливого, а саме:  $CaLa_3GdTi_5O_{17}$  і  $CaLa_{3,25}Dy_{0,75}Ti_5O_{17}$  (максимальна ступінь заміщення в ШПС фаз  $CaLa_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  становить  $x = 1,2$  для  $Ln^I = Gd$  і  $x = 1,1$  для  $Ln^I = Dy$  (рис. додатка Б. 1)).

Визначення кристалічної структури фаз  $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$  і  $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  проведено методом порошкової рентгенівської дифракції на зразках одержаних термообробкою (1670 К,  $\tau = 2$  години) СОГК. Дифрактограми цих шаруватих фаз подібні до дифрактограм п'ятишарової сполуки  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  і аналогічно до них були проіндексовані в ромбічній сингонії (рис. додатка В. 16). Систематика погасань вказує на належність ШПС фаз  $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$  і  $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  до однієї з можливих просторових груп: полярної групи симетрії  $P2nn$  або до центросиметричної групи  $Pmnn$ .

Враховуючи вищезазначену неоднозначність визначення просторової групи за систематикою погасань, нами 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 ( $P2nn$ ) і центросиметричної ( $Pmnn$ ), при побудові яких використані координати атомів в п'ятишаровій ШПС  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ . Результати уточнення, а також дифракційні дані наведені в додатках В.17, В.18 і на рис. 5.3, 5.4, рис. В.16. Розрахований за обома зазначеними моделями склад цих фаз, відповідає (в межах похибки визначення) експериментально заданому.

Як видно з наведених даних, величини факторів недостовірності  $R_w$  мають задовільні і близькі один до одного значення як для центр-, так і для нецентросиметричної моделей структури  $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$  і  $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ . Остаточний вибір просторової групи симетрії був 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  $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$  і  $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  становить лише  $\sim 0,005 I_{2\omega}$  для нецентросиметричної сполуки  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ . Такий незначний сигнал  $I_{2\omega}$  дозволяє однозначно віднести  $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$  і  $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  до центросиметричної просторової групи симетрії  $Pmnn$ .

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 структури вихідної сполуки  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ . Їх ромбічна ШПС утворені п'ятишаровими блоками деформованої решітки перовскіту, які отримуються розрізанням її площинами паралельними площині (110) і послідовно чергуються вздовж осі Y. Сусідні перовскітоподібні блоки зміщені один відносно одного в напрямку осі X на  $1/2$  ребра перовскітового кубу. Необхідність в утворенні міжблочних

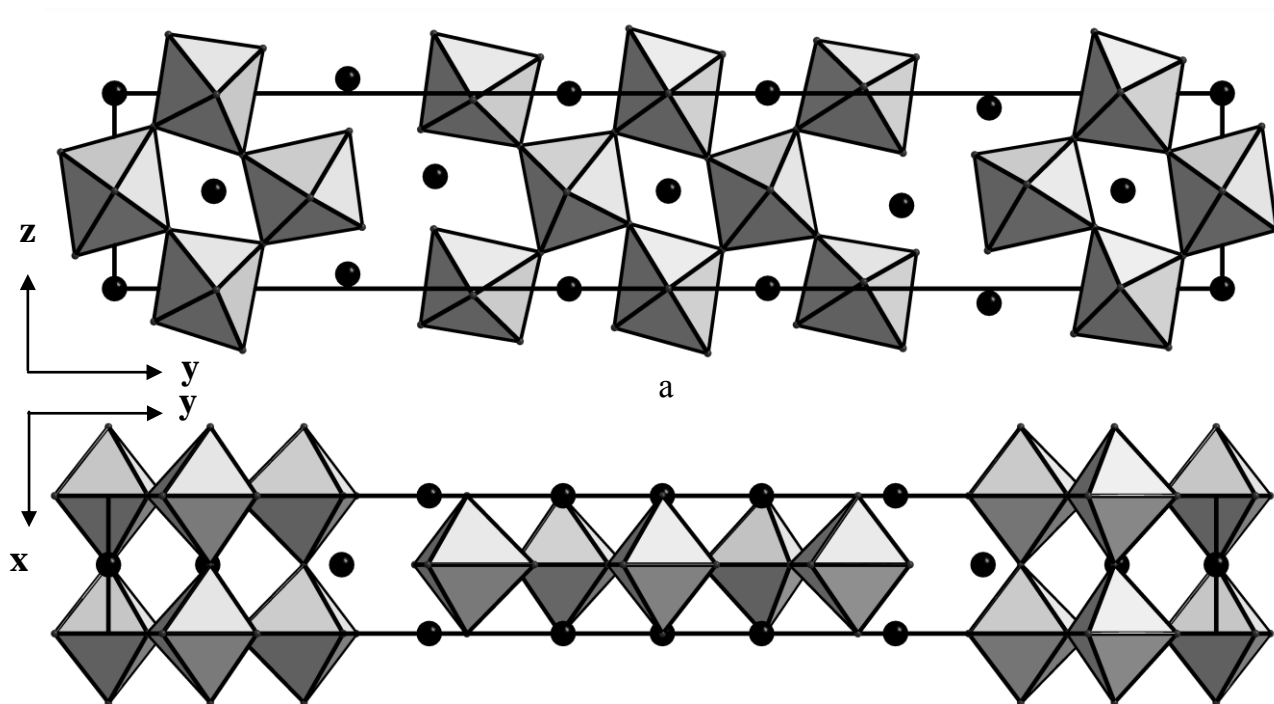


Рис. 5.3 Проекції структур  $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}$ ) на площини YZ і XY у вигляді октаєдрів  $\text{TiO}_6$  та атомів Ca, Ln (•) ( а -  $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ , б -  $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  пр. гр. Pmnn).

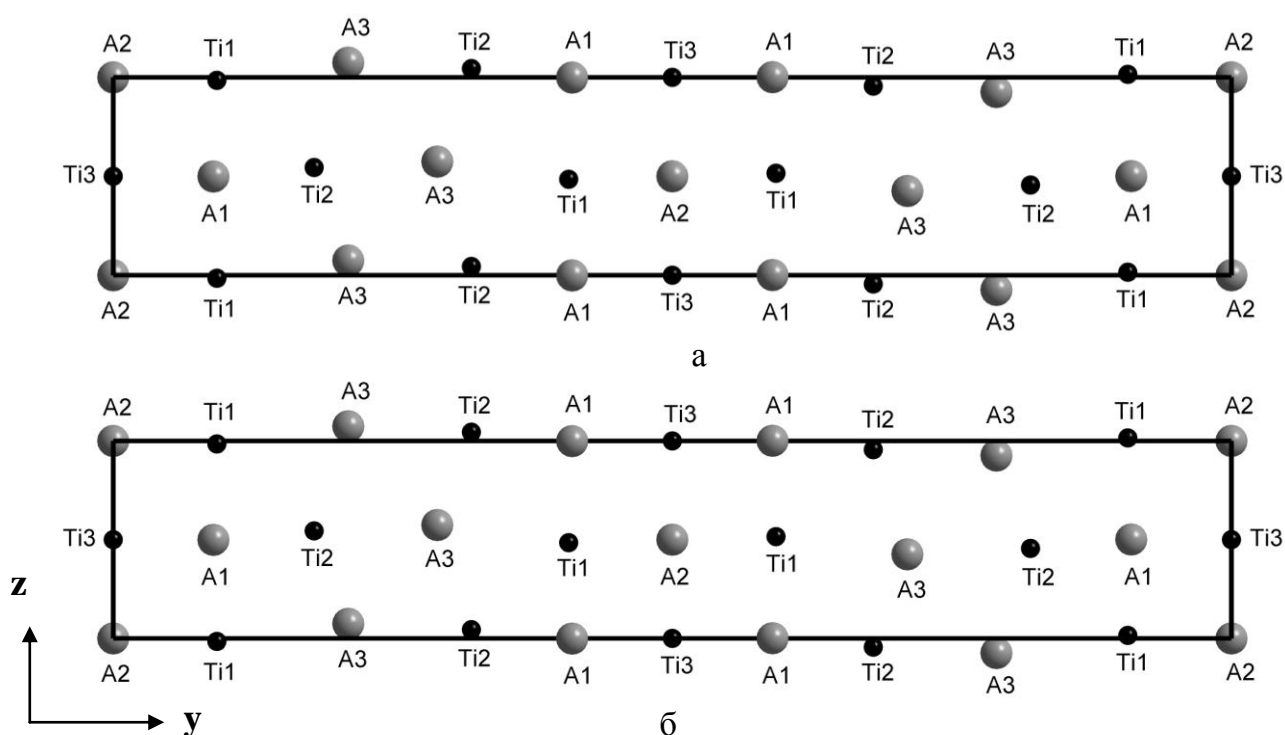


Рис. 5.4 Проекція кристалічної структури  $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (пр. гр. Pmnn) на площину YZ (наведені тільки важкі атоми). а -  $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$  (A1 - 0,27Ca + 0,73La, A2 - 0,20Ca + 0,80La, A3 - 0,13Ca + 0,37La + 0,50Gd), б -  $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (A1 - 0,27Ca + 0,73La, A2 - 0,20Ca + 0,80La, A3 - 0,13Ca + 0,58La + 0,29Dy)).



зв'язків типу – О – А – О – для “зшивання” блоків між собою обумовлює зсув атомів А(3) з кубооктаедричних пустот майже до границі перовскітоподібного блоку. Результатом цього є зниження їх координаційного числа до 10. Координаційне число розміщених у внутрішньоблочних деформованих кубооктаедричних пустотах атомів типу А(1) і А(2) дорівнює 12.

В найближче кисневе оточення атомів А(3) (відстані А(3) - О  $\leq$  0,35 нм) входять вісім атомів кисню (два О(4), два О(5), два О(8) і два О(6)) того ж блоку та два атоми кисню (О(5), О(8)) сусіднього блоку (табл. 5.2). Наступний, одинадцятий атом кисню віддалений від А(3) на відстань 0,373 нм (CaLa<sub>3</sub>GdTi<sub>5</sub>O<sub>17</sub>) та 0,371 нм (CaLa<sub>3,25</sub>Dy<sub>0,75</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub>).

Таблиця 5.2

Довжини деяких міжатомних відстаней (Ca,La,Ln<sup>I</sup>) - О та ступінь деформації поліедрів (Ca,La,Ln<sup>I</sup>)O<sub>n</sub> ( $\Delta$ ) в кристалічній структурі CaLa<sub>4-x</sub>Ln<sup>I</sup><sub>x</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> (пр. гр. Pmnn).

Відстань	CaLa <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>17</sub>	CaLa <sub>3</sub> GdTi <sub>5</sub> O <sub>17</sub>	CaLa <sub>3,25</sub> Dy <sub>0,75</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>17</sub>
(Ca,La,Ln <sup>I</sup> )(3) – О(5)*	0,232(2)	0,250(2)	0,252(2)
(Ca,La,Ln <sup>I</sup> )(3) – О(8)*	0,255(2)	0,274(2)	0,273(2)
(Ca,La)(1) - О <sub>сер.</sub>	0,270	0,273	0,274
(Ca,La)(2) - О <sub>сер.</sub>	0,273	0,273	0,271
(Ca,La,Ln <sup>I</sup> )(3) - О <sub>сер.</sub>	0,261	0,271	0,274
Ступінь деформації $\Delta$			
$\Delta$ (Ca,La)(1)O <sub>12</sub>	$81 \cdot 10^{-4}$	$83 \cdot 10^{-4}$	$95 \cdot 10^{-4}$
$\Delta$ (Ca,La)(2)O <sub>12</sub>	$19 \cdot 10^{-4}$	$73 \cdot 10^{-4}$	$67 \cdot 10^{-4}$
$\Delta$ (Ca,La,Ln <sup>I</sup> )(3)O <sub>n</sub>	$188 \cdot 10^{-4}$ , n = 9	$221 \cdot 10^{-4}$ , n = 10	$247 \cdot 10^{-4}$ , n = 10

Примітки:

1. ступінь деформації поліедрів (Ca,La,Ln<sup>I</sup>)O<sub>n</sub> в ШПС CaLa<sub>4-x</sub>Ln<sup>I</sup><sub>x</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> розрахована за формулою  $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$  (де  $R_i$  – відстані (Ca,La,Ln<sup>I</sup>) - О,  $\bar{R}$  - середня відстань (Ca,La,Ln<sup>I</sup>) - О, n – координаційне число).

2. \* - міжблочна відстань.

Основні риси розподілу катіонів кальцію і РЗЕ в ШПС фаз CaLa<sub>3</sub>GdTi<sub>5</sub>O<sub>17</sub> і CaLa<sub>3,25</sub>Dy<sub>0,75</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> такі ж як в CaLa<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub>, зокрема має місце частково впорядкований характер їх розподілу із переважним розміщенням катіонів РЗЕ в зовнішніх шарах перовскітоподібного блоку (рис. 5.4, В.17).

Найбільш цікавим виявився характер локалізації власне атомів РЗЕ в межах п'ятишарового перовскітоподібного блоку ШПС  $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$  і  $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (табл. 5.2, В.17, рис. 5.4). Як видно з наведених даних, навіть при майже максимальних ступенях заміщення атомів лантану в  $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ , атоми Gd, Dy розташовуються лише у зовнішніх поліедрах  $\text{A}(3)\text{O}_{10}$  на границях перовскітоподібних блоків, які задіяні у „зшивці” блоків між собою через зв'язки - O - A(3) - O -.

В той же час, співставлення характеру розподілу атомів Ln, довжин міжблочних відстаней A(3) - O і ступеня деформації ( $\Delta$ ) поліедрів  $\text{AO}_n$  у ШПС  $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (табл. 5.2) показало, що входження атомів  $\text{Ln}^{\text{I}}$  ( $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Gd}, \text{Dy}$ ) в ШПС  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  приводить до суттєвого зростання довжин міжблочних зв'язків - O - A(3) - O - і ступеня деформації зовнішньоблочних поліедрів  $\text{A}(3)\text{O}_n$ .

Одержані експериментальні дані дають підстави для висновку, що одними із основних чинників 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 A(3) - O, а також збільшення напруженості (ступеня деформації поліедрів  $\text{AO}_n$ ) на міжблочних границях ШПС внаслідок невідповідності розмірів атомів РЗЕ (Gd, Dy) розмірам міжблочних пустот ШПС  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ .

### 5.3 Кристалічна структура $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$ (Ln = La, Pr, Nd, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$ )

Досить ефективним способом регулювання фізичних та каталітичних властивостей шаруватих перовскітоподібних сполук і фаз типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  є введення в їх ШПС нетипових для неї катіонів, зокрема тривалентних катіонів  $\text{B}^{3+}$ , які певним, нестатистичним чином розподіляються по позиціях перовскітоподібного блоку і зумовлюють суттєве підвищення характеристик одержуваних матеріалів. Зокрема, в роботі [145] показано, що нестатистичний розподіл йонів  $\text{Sc}^{3+}$  та  $\text{Nb}^{5+}$  в чотиришаровій ШПС  $\text{La}_4\text{Ti}_{4-x}\text{Sc}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{14}$  призводить до збільшення величини спонтанної поляризації  $P_s$  в три рази, а термо- і вологостійкості потенціалу зовнішнього поля на декілька порядків. Однак, на відміну від тонкоблочних представників сімейства  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  із ( $n = 2 - 4$ ), дані про особливості будови товстоблочної ( $n \geq 5$ ) ШПС сполук і фаз  $\text{A}_n(\text{B}, \text{B}^{3+})_n\text{O}_{3n+2}$  із тривалентними атомами  $\text{B}^{\text{III}}$  у В – підрешітці в літературі взагалі були

відсутні. Тому, дослідження впливу тривалентних катіонів  $B^{3+}$  на особливості будови п'ятишарових сполук викликають безсумнівний практичний інтерес.

Враховуючи вищенаведене, одним із завдань роботи було визначення кристалічної структури п'ятишарових сполук  $A_5(B, B^{III})_5O_{17}$  та порівняльний аналіз їх кристалохімічних особливостей, зокрема характеру локалізації йонів  $B^{3+}$  у В – підрешітці ШПС. На сьогодні надійно встановлено існування лише 6 п'ятишарових сполук  $A_5(B, B^{III})_5O_{17}$  -  $Ln_5Ti_4B^{III}O_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, B^{III} = Fe, Ga$ ) [143], які і стали об'єктами нашого дослідження.

Слід окремо відзначити, що досі визначення кристалічної структури товстоблочних ( $n > 4$ ) представників сімейства сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  було проведено лише для таких сполук, в яких в ролі атомів типу В виступають виключно атоми d – елементів (Ti, Nb) [12,28,107,108,184]. Визначення кристалічної структури перших п'ятишарових сполук типу  $Ln_5Ti_4GaO_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ) з атомами р – елементу у В – підрешітці ШПС є важливим для з'ясування впливу електронної будови атомів типу В на особливості кристалічної структури представників сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  із ШПС.

Дослідження кристалічної структури  $Ln_5Ti_4FeO_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ) проведено методом порошку на полікристалічних зразках синтезованих термообробкою (1620 K,  $\tau = 2$  години) сумісноосаджених гідроксидів СОГ [185]. Полікристалічні зразки  $Ln_5Ti_4GaO_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ) синтезували за описаною в [186] методикою, шляхом термообробки ( $T = 1620$  K,  $\tau = 2$  години) шихти сумісноосаджених гідроксиоксалатів СОГО із водно-метанольних систем, яка забезпечує одержання високодисперсних порошків (розмір частинок не більше 1 – 2 мкм) із рівномірним розподілом компонентів у співвідношенні  $Ln : Ti : Ga = 5 : 4 : 1$ .

Дифрактограми  $Ln_5Ti_4B^{III}O_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, B^{III} = Fe, Ga$ ) подібні до дифрактограм відповідних п'ятишарових титанатів  $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$ ) рис. В.19, В.20. Їх індексування показало належність кристалічної структури  $La_5Ti_4B^{III}O_{17}$  ( $B^{III} = Fe, Ga$ ) до ромбічної, а структур  $Ln_5Ti_4B^{III}O_{17}$  ( $Ln = Pr, Nd, B^{III} = Fe, Ga$ ) до моноклінної сингонії. Систематичні погасання відбиттів на дифрактограмах  $La_5Ti_4B^{III}O_{17}$  ( $B^{III} = Fe, Ga$ ) відповідають таким можливим просторовим групам: центросиметричній  $Pmnn$  або нецентросиметричній полярній  $P2nn$ . Характер погасань

на дифрактограмах  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$ ) вказує на належність структур цих сполук до центросиметричної просторової групи  $\text{P2}_1/\text{b}$ .

Виходячи з вищенаведеного, нами було проведено уточнення двох початкових моделей структури  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$  ( $\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$ ): нецентросиметричної ( $\text{P2nn}$ ) та центросиметричної ( $\text{Pmnn}$ ), для побудови яких використано координати атомів  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ . Початкову оцінку координатних параметрів атомів для вихідних моноклінних моделей структур  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$ ) проведено за відомими структурними даними для  $\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  та  $\text{CaNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (пр.гр.  $\text{P2}_1/\text{b}$ ).

Співставлення результатів уточнення нецентро- і центросиметричної моделей структури  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$  ( $\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$ ) показало, що для обох варіантів величини факторів недостовірності мають задовільні і близькі значення (для  $\text{La}_5\text{FeTi}_4\text{O}_{17}$   $R_w = 0,065$  для моделі у пр. гр.  $\text{P2nn}$  та  $R_w = 0,080$  для моделі у пр. гр.  $\text{Pmnn}$ , для  $\text{La}_5\text{GaTi}_4\text{O}_{17}$   $R_w = 0.067$  для моделі у пр. гр.  $\text{P2nn}$  і  $R_w = 0.081$  для моделі у пр. гр.  $\text{Pmnn}$ ).

Вибір просторової групи для  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$  ( $\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$ ) був здійснений на підставі вимірів їх нелінійно-оптичних характеристик. Тест на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання полікристалічними зразками  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$ ) показав, що відносна інтенсивність сигналу  $I_{2\omega}$  цих зразків не перевищує  $0,01 I_{2\omega}$  для нецентросиметричної чотиришарової сполуки  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ . Такий незначний сигнал  $I_{2\omega}$  однозначно вказує на належність ШПС  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$  ( $\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$ ) до центросиметричної групи  $\text{Pmnn}$  і підтверджує центросиметричний характер ШПС  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$ ).

Результати уточнення координатних та теплових параметрів структур  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$  ( $\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$ ) (пр. гр.  $\text{Pmnn}$ ),  $\text{Pr}_5\text{FeTi}_4\text{O}_{17}$  та  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$ ) (пр. гр.  $\text{P2/b}$ ), а також дифракційні дані наведені у (В.21, В.23, В.25, В.27) та на рис. 5.5 – 5.7. Уточнений при розрахунку структури склад сполук в межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

ШПС  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$ ) утворена перовскітоподібними блоками, що складаються з п'яти гофрованих шарів деформованих октаедрів  $(\text{Ti}, \text{B}^{\text{III}})\text{O}_6$ . Сусідні блоки зсунуті по відношенню один до одного на півребра перовскітового куба в напрямку осі  $X$  і чергуються вздовж осі  $Y$ . В структурі  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$ ) за характером розташування в шарах перовскітоподібних блоків можна

виділити три типи атомів лантаноїду: зовнішньоблочні атоми La(3) у ШПС  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$  ( $\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$ ) та Ln(1) і Ln(2) у ШПС  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ,  $\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}$ ,

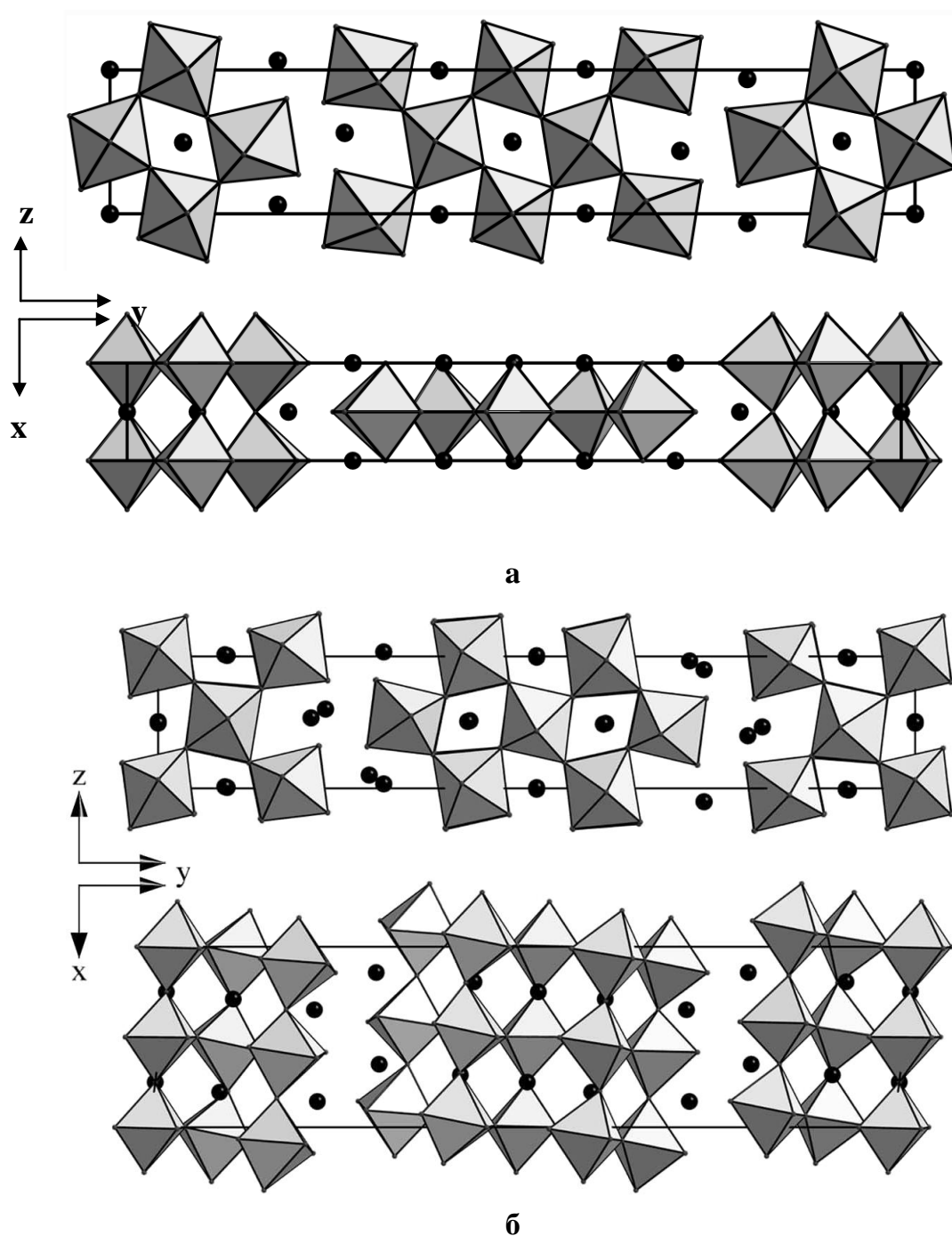


Рис. 5.5 Проекції структур  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$  на площини YZ і XY у вигляді октаедрів  $(\text{Ti}, \text{B}^{\text{III}}\text{O})_6$  та атомів Ln (●). а -  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  (пр. гр. Pmnn), б -  $\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$  (пр. гр. P2<sub>1</sub>/b).

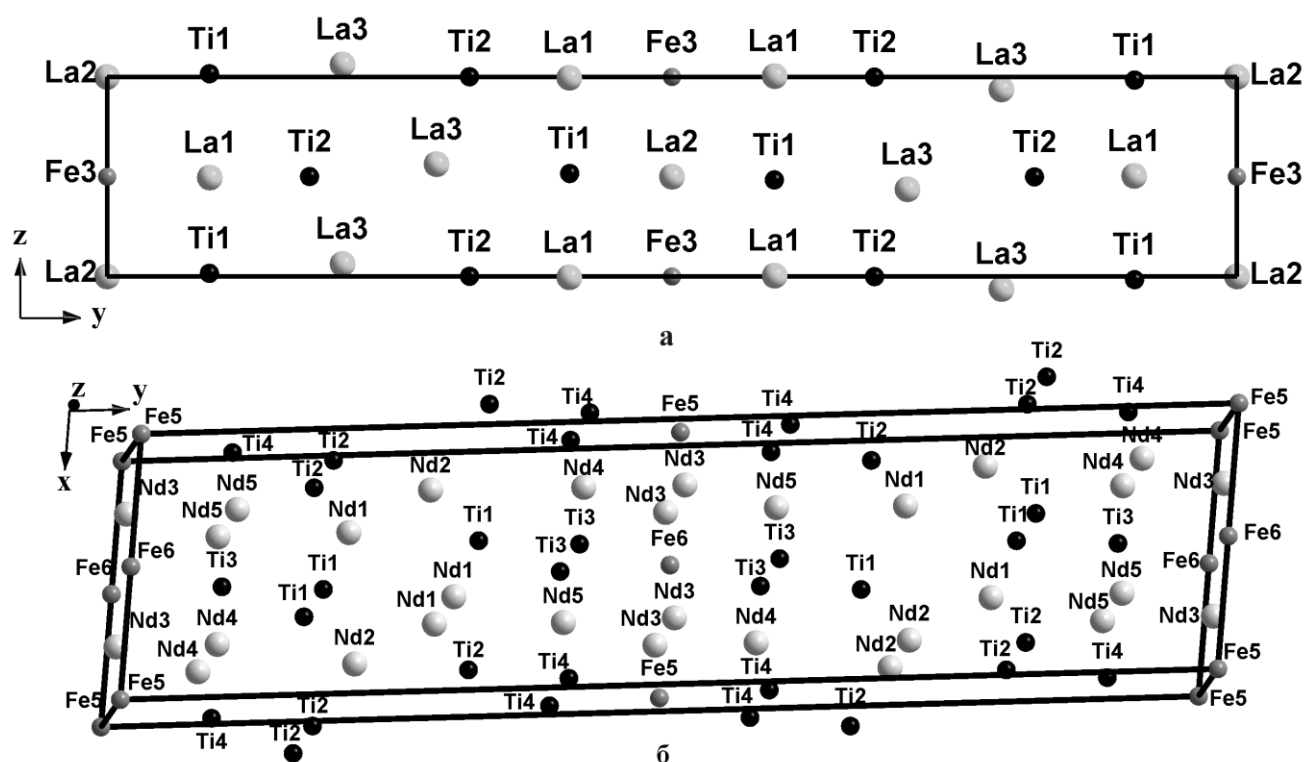


Рис. 5.6 Проекція кристалічної структури  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$  (наведені тільки важкі атоми).  
а -  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  на площину YZ (пр. гр.  $\text{Pmnn}$ ), б –  $\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  (пр. гр.  $\text{P2}_1/\text{b}$ ).

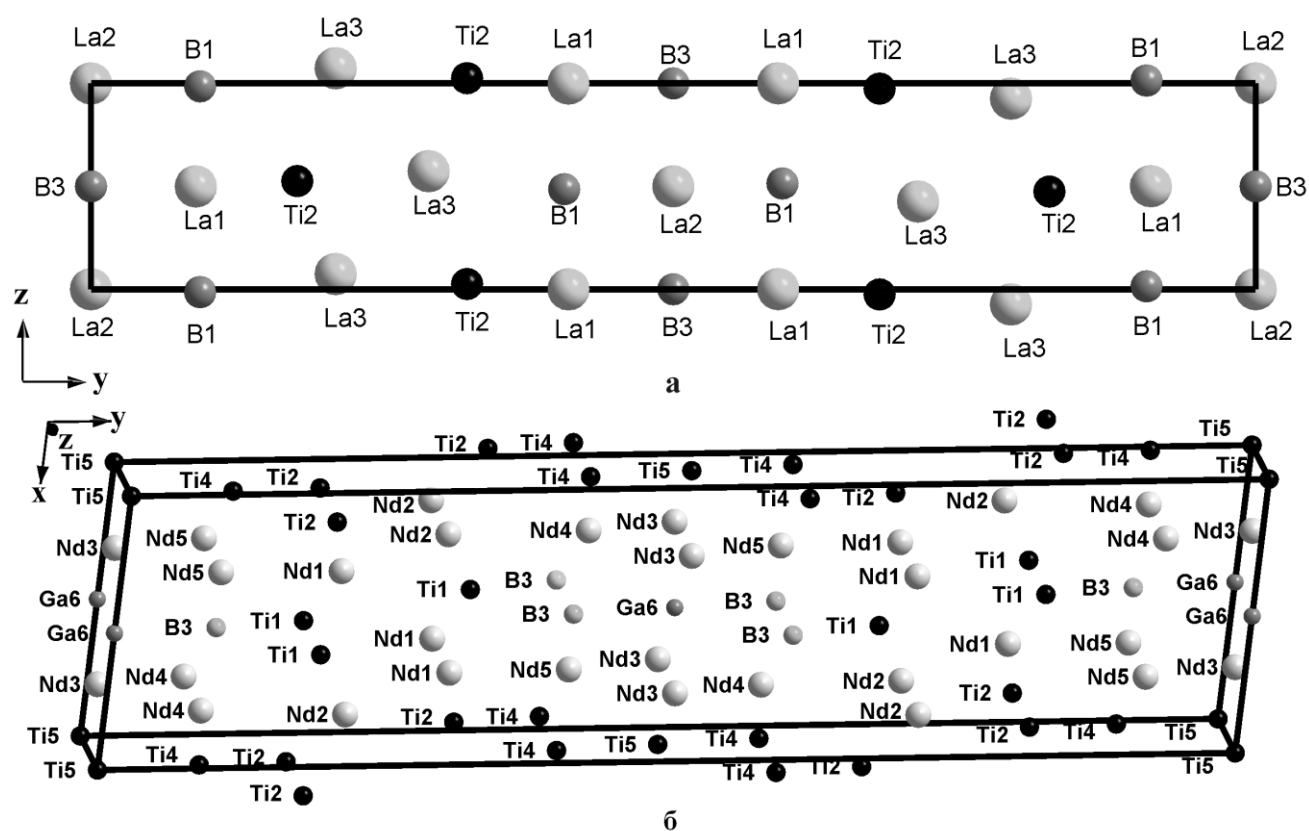


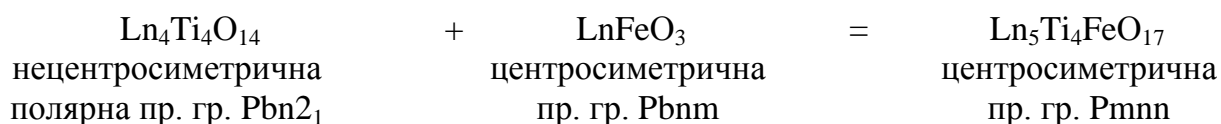
Рис. 5.7 Проекція кристалічної структури  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$  (наведені тільки важкі атоми).  
а -  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$  на площину YZ (пр. гр.  $\text{Pmnn}$ ) ( $\text{B1} - 0,75\text{Ti} + 0,25\text{Ga}$ ,  $\text{B3} - 0,50\text{Ti} + 0,50\text{Ga}$ ), б –  $\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$  (пр. гр.  $\text{P2}_1/\text{b}$ ) ( $\text{B3} - 0,50\text{Ti} + 0,50\text{Ga}$ ).

Ga), саме вони здійснюють зв'язок між октаедрами  $(\text{Ti}, \text{B}^{\text{III}})\text{O}_6$  сусідніх перовскітоподібних блоків, а їх КЧ < 12, та ті, що займають проміжні і центральні позиції у середині перовскітових блоків і мають КЧ 12. Координаційні поліедри внутрішньоблочних атомів Ln представляють собою деформовані кубооктаедри (додатки В.20, В.22, В.25, В.27).

Характерною особливістю п'ятишарової ШПС  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  є упорядковане розташування іонів заліза лише в середині перовскітоподібних блоків, причому октаедричні позиції в центрі блоку заселені виключно атомами заліза.

Враховуючи особливий характер розподілу катіонів заліза в ШПС  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ , представляло інтерес провести порівняльний аналіз одержаних даних і даних про особливості будови ШПС решти відомих на даний час залізовмісних представників сімейства сполук  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  (зокрема чотиришарових фаз  $\text{Ln}_4\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_{x/2}\text{B}_{x/2}^{\text{V}}\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ ,  $\text{B}^{\text{V}} = \text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ) [187]).

З кристалохімічної точки зору утворення п'ятишарової ШПС  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  можна представити як “дорощування” числа шарів октаедрів  $\text{BO}_6$  у чотиришаровому перовскітоподібному блоці титанатів  $\text{Ln}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ ) перовскітами складу  $\text{LnFeO}_3$  за такою схемою:



в результаті чого утворюється центросиметрична п'ятишарова ШПС  $\text{Ln}_5\text{FeTi}_4\text{O}_{17}$ .

Втрата ацентричності ШПС при розміщенні катіонів  $\text{Fe}^{3+}$  в ШПС  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ , а також центросиметричність чотиришарової ШПС фаз  $\text{Ln}_4\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_{x/2}\text{B}_{x/2}^{\text{V}}\text{O}_{14}$  ( $\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{B}^{\text{V}} = \text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ) [186, 188], дають підстави для висновку про відповідність сімейства сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  з ШПС емпіричному критерію Смоленського – Маттіаса [168], згідно якого одним із головних факторів, які сприяють виникненню спонтанно поляризованого стану, є наявність у катіонів типу В незаповненої d – оболонки. Слід зазначити, що степінь ацентричності (відповідно і сегнетоелектричної активності) ШПС при входженні в неї катіонів  $\text{Fe}^{3+}$  зменшується хоча і поступово, але досить стрімко. Так, за даними [187, 189], величина  $I_{2\omega}$  зменшується в 25 разів при заповненні катіонами заліза лише 12,5% октаедричних В – позицій чотиришарової ШПС (фаза

$\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$ ). Оскільки в п'ятишаровій ШПС сполук  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  доля таких позицій в 1,6 рази більша, то центросиметричність цих сполук є закономірною.

Співставлення одержаних результатів про будову ШПС сполук  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  з аналогічними даними для чотиришарових фаз  $\text{La}_4\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{14}$  [187] вказує на однотипний високовпорядкований характер розміщення атомів заліза лише в центральній частині перовскітоподібного блоку сполук сімейства  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  незалежно від товщини їх блоків. Тенденція до упорядкування в іонних кристалах визначається, в основному, різницею іонних зарядів  $\Delta q$  і радіусів  $\Delta R_B$  та електронною будовою катіонів. Оскільки різниця зарядів йонів титану та заліза мінімальна і тому недостатня для виникнення надструктури розміщення у вищезазначених об'єктах, а розміри йонів  $\text{Fe}^{3+}$  та  $\text{Ti}^{4+}$  відрізняються лише на 7%, можна стверджувати, що високовпорядкований характер розподілу катіонів  $\text{Fe}^{3+}$  у В – позиціях різнотовщинної ШПС сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  визначається, в основному, їх електронною будовою.

Аналіз особливостей будови ШПС центросиметричних п'ятишарових  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  та чотиришарових сегнетоелектриків  $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{14}$  [73] показав різний характер деформації октаедрів  $\text{BO}_6$  в перовскітоподібних блоках цих сполук. Якщо для  $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{14}$  степінь деформації октаедрів  $\text{BO}_6$  зростає від центру до країв блоку, то в п'ятишарових блоках  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  степінь деформації центральних октаедрів  $\text{FeO}_6$  не є найменшою в блоці. Наслідком цього може бути порушення впорядкованого, некомпенсованого в межах елементарної комірки, зсуву сегнетоактивних іонів титану з центрів октаедрів і, відповідно, зникнення спонтанної поляризації.

Співставлення даних про будову  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) та аналогічних за складом залізовмісних п'ятишарових сполук  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) показало існування певної різниці в характері локалізації атомів  $\text{B}^{\text{III}}$  в октаедричних позиціях їх перовскітоподібних блоків. В ШПС  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  всі атоми заліза упорядковано розташовані лише у центрі перовскітоподібного блоку, причому позиції в центрі блоку заселені виключно атомами заліза. В ШПС  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) атоми галію теж розташовані в центральній частині блоку, але вони більш розосереджені і займають половину центральних і чверть проміжних позицій перовскітоподібних блоків. Октаедричні позиції на краю блоку в ШПС усіх сполук типу  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$ ) заселені виключно атомами титану.



Аналіз даних про будову решти відомих Fe-, Ga – вмісних представників родини сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  (чотиришарових фаз  $La_4Ti_{4-x}B^{III}_{x/2}Nb_{x/2}O_{14}$  ( $B^{III} = Fe, Ga$ ) [73,168]) показав, що входження атомів  $B^{III}$  в чотиришарову ШПС відбувається шляхом їх розташування переважно у внутрішніх шарах перовскітоподібних блоків. Але тут, як і у випадку п'ятишарових сполук  $Ln_5Ti_4B^{III}O_{17}$ , спостерігається менш впорядкований (у порівнянні із залізом) розподіл атомів галію у шарах перовскітоподібного блоку. Так, якщо у ШПС  $La_4Ti_3Fe_{0,5}Nb_{0,5}O_{14}$  атоми заліза розташовані тільки у внутрішніх шарах чотиришарового блоку, то в ШПС  $La_4Ti_3Ga_{0,5}Nb_{0,5}O_{14}$  у внутрішніх шарах перовскітоподібного блоку локалізовано  $\sim 2/3$  атомів галію, а решта знаходиться на границях блоку. Зважаючи на те, що для обох пар  $Fe^{3+} : Ti^{4+}$  та  $Ga^{3+} : Ti^{4+}$   $\Delta q = 1$ , а іонні радіуси заліза та галію відрізняються лише на 4% можна зробити висновок, що основною причиною такого менш впорядкованого характеру розподілу атомів галію (у порівнянні із залізом) у шарах перовскітоподібних блоків сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  є його електронна будова, а саме приналежність Ga до р-елементів.

#### 5.4 Кристалічна структура $Ca_{5-x}Sr_xNb_4TiO_{17}$ ( $x = 0 - 4$ )

Одним із основних чинників, які визначають властивості сполук  $A_nB_nO_{3n+2}$ , є спосіб розподілу різнотипних катіонів по А - та В - позиціям їх ШПС. Особливості розподілу катіонів у А – позиціях сполук  $A_{n-4}^IA_4^{II}B_nO_{3n+2}$  та фаз  $CaLa_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  з ШПС описані вище в пунктах 5.1, 5.2, а от закономірності локалізації катіонів у В - позиціях багатошарових перовскітоподібних блоків сполук та твердих розчинів типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  до останнього часу залишалися невизначеними.

Пошук таких закономірностей потребує аналізу кристалографічних даних багатошарових представників із ШПС у яких В – позиція заселена різнотипними атомами. Установлений факт (пункт 3.2.1) існування безперервного ряду твердих розчинів у системі  $Ca_5Nb_4TiO_{17}$  -  $Sr_5Nb_4TiO_{17}$  та наявність літературних даних, що до кристалічної будови  $Sr_5Nb_4TiO_{17}$  [107] роблять сполуки та фази типу  $Ca_{5-x}Sr_xNb_4TiO_{17}$  ( $x = 0 - 5$ ) одними із найбільш прийнятних об'єктів для встановлення впливу різнотипних катіонів типу А на характер розподілу катіонів типу В у п'ятишарових перовскітоподібних блоках.

Зважаючи на це, однією із задач даної роботи було визначення кристалічної структури індивідуального п'ятишарового титаноніобату кальцію  $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  та п'ятишарових фаз в системі  $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  -  $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  і проведення аналізу особливостей розподілу катіонів кальцію, стронцію, титану та ніобію в п'ятишаровій ШПС фаз  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ .

Визначення кристалічної структури індивідуального  $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  та фаз  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  ( $x = 1 - 4$ ) проведено методом порошкової рентгенівської дифракції на зразках одержаних термообробкою (1670 K,  $\tau = 2$  години) СОГК. Дифрактограми  $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  і шаруватих фаз  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  подібні до такої для п'ятишарової сполуки  $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  [107] і були проіндексовані в ромбічній сингонії (рис. додатка В. 29). Систематика погасань та незначне значення інтенсивностей сигналу генерації другої гармоніки лазерного випромінювання цих зразків ( $I_{2\omega}$  для  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  з  $x = 0 - 4$  становлять  $\sim 0,001$  величини  $I_{2\omega}$  для  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  та  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ) дозволяють однозначно віднести ШПС  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$   $x = 0 - 4$  до центросиметричної просторової групи  $\text{Pmnn}$ .

Початкову оцінку координатних параметрів атомів для вихідних моделей структур  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$   $x = 0 - 4$  проведено за відомими структурними даними для п'ятишарової сполуки  $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  [107]. Результати уточнення структури  $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  і фаз  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  ( $x = 1, 2, 3, 4$ ) наведені у таблиці 5.3 та додатках В. 30-34.

Структура досліджуваних об'єктів шарова, типова для представників сімейства  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  і подібна до ШПС сполуки  $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ . Їх основними структурними одиницями є двовимірні (безмежні в напрямках осей X і Z) перовскітоподібні блоки товщиною в 5 шарів з'єднаних вершинами деформованих октаедрів  $(\text{Nb,Ti})\text{O}_6$ , які зсунуті один відносно одного на половину періоду а в напрямку осі X і чергуються вздовж осі Y. Зазначені перовскітоподібні блоки розділені шарами деформованих, об'єднаних спільними ребрами багатовершинників  $(\text{A}^{\text{II}})\text{O}_n$  таким чином, що безпосередній зв'язок між октаедрами  $\text{BO}_6$  прилеглих перовскітоподібних блоків відсутній, а з'єднання блоків між собою досягається за допомогою міжблочних зв'язків -  $\text{O} - (\text{A}^{\text{II}})(3) - \text{O}$  -. Утворення зв'язків такого роду обумовлює зсув атомів  $(\text{A}^{\text{II}})(3)$  із кубооктаедричних пустот майже до границі перовскітоподібного блоку, результатом чого є зменшення їх координаційного числа (до 9–10). Координаційний поліедр внутрішньоблочних атомів типу  $\text{A}^{\text{II}}(1)$  і  $\text{A}^{\text{II}}(2)$  є деформованим кубооктаедром.

Таблиця 5.3

Характер заповнення А - і В - позицій в ШПС сполук  $A_{II}^{\text{II}}\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  ( $A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) та фаз  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  з  $x = 1, 2, 3, 4$ .

Місце- знаход- ження позиції в блоці	Склад	По- зи- ція А	Заповнення позиції типу А в даному місці блоку ( $x\text{Ca} + y\text{Sr}$ )	По- зи- ція В	Заповнення позиції типу В в даному місці блоку ( $x\text{Nb} + y\text{Ti}$ )	Склад	По- зи- ція А	Заповнення позиції типу А в даному місці блоку ( $x\text{Ca} + y\text{Sr}$ )	По- зи- ція В	Заповнення позиції типу В в даному місці блоку ( $x\text{Nb} + y\text{Ti}$ )
край	$\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$	A3	1Ca	B2	$0,85\text{Nb} + 0,15\text{Ti}$	$\text{Ca}_2\text{Sr}_3\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$	A3	$0,44 \text{Ca} + 0,56\text{Sr}$	B2	$0,90\text{Nb} + 0,10\text{Ti}$
проміжок		A1	1Ca	B1	$0,72\text{Nb} + 0,28\text{Ti}$		A1	$0,38\text{Ca} + 0,62\text{Sr}$	B1	$0,76\text{Nb} + 0,24\text{Ti}$
центр		A2	1Ca	B3	$0,81\text{Nb} + 0,19\text{Ti}$		A2	$0,36 \text{Ca} + 0,64\text{Sr}$	B3	$0,68\text{Nb} + 0,32\text{Ti}$
край	$\text{Ca}_4\text{SrNb}_4\text{TiO}_{17}$	A3	$0,85\text{Ca} + 0,15\text{Sr}$	B2	$0,88\text{Nb} + 0,12\text{Ti}$	$\text{CaSr}_4\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$	A3	$0,26\text{Ca} + 0,74\text{Sr}$	B2	$0,91\text{Nb} + 0,09\text{Ti}$
проміжок		A1	$0,80\text{Ca} + 0,20\text{Sr}$	B1	$0,73\text{Nb} + 0,27\text{Ti}$		A1	$0,20\text{Ca} + 0,80\text{Sr}$	B1	$0,77\text{Nb} + 0,23\text{Ti}$
центр		A2	$0,70\text{Ca} + 0,30\text{Sr}$	B3	$0,78\text{Nb} + 0,22\text{Ti}$		A2	$0,08\text{Ca} + 0,92\text{Sr}$	B3	$0,64\text{Nb} + 0,36\text{Ti}$
край	$\text{Ca}_3\text{Sr}_2\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$	A3	$0,62\text{Ca} + 0,38\text{Sr}$	B2	$0,87\text{Nb} + 0,13\text{Ti}$	$\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ [107]	A3	1Sr	B2	$0,90\text{Nb} + 0,10\text{Ti}$
проміжок		A1	$0,62\text{Ca} + 0,38\text{Sr}$	B1	$0,75\text{Nb} + 0,25\text{Ti}$		A1	1Sr	B1	$0,82\text{Nb} + 0,18\text{Ti}$
центр		A2	$0,51\text{Ca} + 0,49\text{Sr}$	B3	$0,74\text{Nb} + 0,26\text{Ti}$		A2	1Sr	B3	$0,56\text{Nb} + 0,44\text{Ti}$

Примітка: похибка визначення ступеня заповнення різнотипними катіонами А - і В – позицій ШПС не перевищує 0,02.

Аналіз заповнення катіонних позицій в ШПС фаз  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  показав, що числове співвідношення (або частка ( $\omega$ )) катіонів кальцію і стронцію в позиціях типу А на краю та в проміжку перовскітоподібних блоків є майже таким же як співвідношення цих елементів у формулі фази (рис. 5.7).

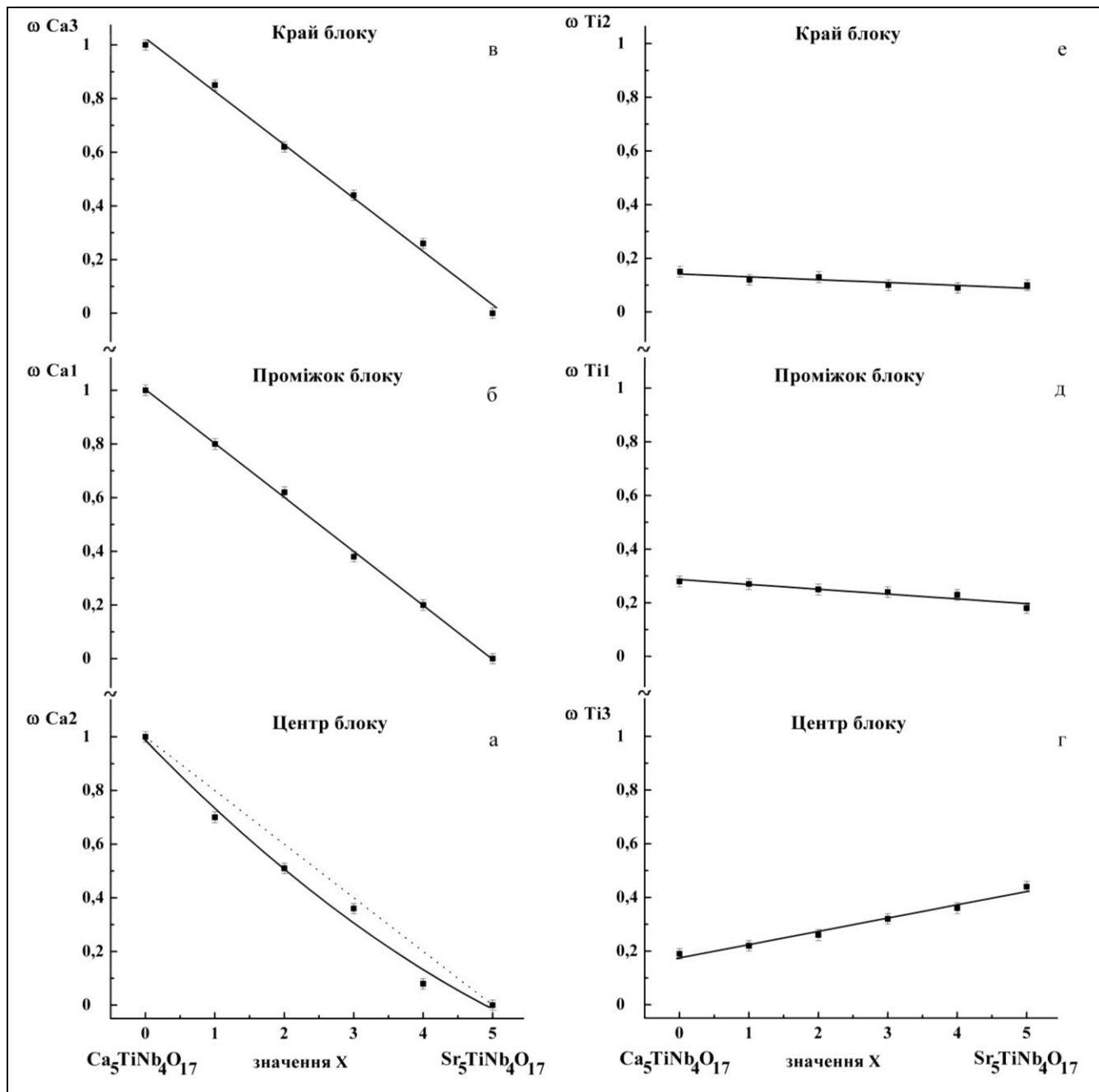


Рис. 5.7 Залежності частки заповнення ( $\omega$ ) катіонами кальцію та титану позицій на краю, в проміжку та в центрі перовскітоподібних блоків сполук  $\text{A}^{\text{II}}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) та твердих розчинів  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  від ступеня заміщення атомів А - позиції ШПС (значення  $x$ ). Пунктиром на рисунку позначено вигляд залежності  $\omega(\text{Ca}2) = f(x)$  у випадку статистичного розподілу катіонів кальцію та стронцію в центрі перовскітоподібного блоку.

Позиції типу А в центрі перовскітоподібних блоків ШПС  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  дещо збіднені катіонами кальцію і, відповідно, збагачені катіонами стронцію.

Незважаючи на стале (на відміну від катіонів типу А) співвідношення титану та ніобію в усіх фазах типу  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ , залежності  $\omega(\text{Nb}, \text{Ti}) = f(x)$  для В - позицій їх перовскітоподібних блоків є різнотипними (рис. 5.7), а розподіл катіонів титану та ніобію по позиціям блоку носить частково впорядкований характер. Так, із збільшенням вмісту катіонів стронцію у твердому розчині  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  відбувається зменшення числа катіонів титану на краю та в проміжку перовскітоподібного блоку і суттєве (в два рази) збільшення числа катіонів титану в позиціях типу В у центрі блоку.

Зважаючи на лінійний характер залежності  $\omega(\text{B}) = f(x)$ , найбільш вірогідною причиною такого перерозподілу катіонів титану і ніобію в ШПС фаз  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  є одночасний вплив обох катіонів кальцію і стронцію, які розташовуються в А – позиціях їх п'ятишарових перовскітоподібних блоків. Залежність характеру розподілу катіонів титану і ніобію в перовскітоподібних блоках п'ятишарових фаз  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  від якісного складу та кількісного співвідношення атомів А - позиції ускладнює використання одержаних результатів для коректного виявлення факторів, які визначають розподіл катіонів типу В у ШПС сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ .

## 5.5 Особливості локалізації катіонів у В - позиціях п'ятишарових сполук

Для встановлення коректних закономірностей розподілу різнотипних катіонів типу В у кисневооктаедричних позиціях п'ятишарових перовскітоподібних блоків представників родини сполук та фаз типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  були використані одержані нами дані про будову 7 п'ятишарових індивідуальних сполук загального складу  $\text{A}_5\text{B}^{\text{I}}_4\text{B}^{\text{II}}\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{II}}\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ,  $\text{B}^{\text{I}} = \text{Nb}, \text{Ti}$ ,  $\text{B}^{\text{II}} = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Ga}$ ),  $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ ) та дані про будову  $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  [107]. В ШПС зазначених сполук всі позиції типу А заповнені лише однаковими атомами.

Співставлення особливостей розподілу катіонів типів  $\text{B}^{\text{I}}$  і  $\text{B}^{\text{II}}$  у ШПС сполук  $\text{A}_5\text{B}^{\text{I}}_4\text{B}^{\text{II}}\text{O}_{17}$ , їх кристалохімічних характеристик та характеру (ступеня йонності)

зв'язків  $A - O$ ,  $B^I - O$ ,  $B^{II} - O$  показало, що одним із основних чинників, які визначають характер заповнення позицій типу  $B$  в їх ШПС, є заряд катіону типу  $B$ .

Для низькозарядних катіонів типу  $B^{II}$  характерна локалізація в центрі перовскітоподібного блоку, високозарядні ж катіони типу  $B^I$  займають позиції на границях перовскітоподібних блоків (табл. 5.4). Так, у ШПС усіх 8 відомих індивідуальних п'ятишарових сполук загального складу  $A_5B_4^I B^{II}O_{17}$  кисневооктаедричні позиції на краю блоку повністю заповнені більш високозарядними катіонами  $B^I$  (сполуки  $Ln_5Ti_4B^{II}O_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ,  $B^{II} = Fe, Ga$ )), або доля цих катіонів на краю блоку перевищує статистичну (сполуки  $A_5^{II}Nb_4TiO_{17}$  ( $A^{II} = Sr, Ca$ )).

Найбільш цікавим виявився характер заповнення позицій в центрі перовскітоподібного блоку. Так, якщо в ШПС  $Ln_5Ti_4FeO_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ) позиції в центрі блоку заселені виключно більш низькозарядними катіонами заліза, то в ШПС  $Ln_5Ti_4GaO_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ) та  $Sr_5Nb_4TiO_{17}$  має місце переважна локалізація низькозарядних катіонів типу  $B$  у центрі та в проміжку блоку. Лише в ШПС  $Ca_5Nb_4TiO_{17}$  частка катіонів титану в центрі блоку майже відповідає статистичному розподілу катіонів титану і ніобію (табл. 5.4), але слід зазначити, що в цьому випадку переважна локалізація катіонів титану має місце в проміжку перовскітоподібного блоку ШПС.

Аналіз особливостей розподілу катіонів  $B^I$  і  $B^{II}$  по позиціям перовскітоподібних блоків індивідуальних п'ятишарових сполук типу  $A_5B_4^I B^{II}O_{17}$  показав, що ступінь впорядкованості і характер розміщення катіонів типу  $B$  виявляють також залежність і від величини відносної іонності зв'язку  $B^{II} - O$  ( $I_{B^{II}O}$ ) (табл. 5.4). При низьких (0,28) значеннях  $I_{B^{II}O}$  має місце повне впорядкування катіонів типу  $B^I$  і  $B^{II}$  по позиціям перовскітоподібних блоків із розміщенням катіонів  $B^{II}$  лише в центрі блоків (сполуки  $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ ), збільшення величини  $I_{B^{II}O}$  до 0,30 призводить до частково впорядкованого розміщення катіонів типу  $B^{II}$  у блоках з їх переважною локалізацією в центрі та в проміжку блоку (сполуки  $Ln_5Ti_4GaO_{17}$  та  $Sr_5Nb_4TiO_{17}$ ). У випадку  $I_{B^{II}O} = 0,31$  (сполука  $Ca_5Nb_4TiO_{17}$ ) переважна локалізація катіонів типу  $B^{II}$  ( $Ti^{4+}$ ) має місце в позиціях проміжку перовскітоподібного блоку.

Слід зазначити, що вищевстановлені закономірності заповнення кисневооктаедричних позицій в ШПС сполук типу  $A_5B_4^I B^{II}O_{17}$  повністю виконуються

Таблиця 5.4

Характер заповнення В - позицій в ШПС сполук  $A_5B^I_4B^{II}O_{17}$  та величини відносної іонності зв'язку  $B^{II} - O$  ( $I_{B^{II}O}$ )\*.

Позиція	Місце- знаходження позиції в блоці	Склад	$I_{B^{II}O}$	Заповнення позиції типу В в даному місці блоку ( $x B^I + y B^{II}$ )	Склад	$I_{B^{II}O}$	Заповнення позиції типу В в даному місці блоку ( $x B^I + y B^{II}$ )
B2	край	$La_5Ti_4FeO_{17}$	0,28	$1Ti + 0Fe$	$La_5Ti_4GaO_{17}$	0,30	$1Ti + 0Ga$
B1	проміжок			$1Ti + 0Fe$			$0,75Ti + 0,25Ga$
B3	центр			$0Ti + 1Fe$			$0,5Ti + 0,5Ga$
B1	край	$Pr_5Ti_4FeO_{17}$	0,28	$1Ti + 0Fe$	$Pr_5Ti_4GaO_{17}$	0,30	$1Ti + 0Ga$
B2				$1Ti + 0Fe$			$1Ti + 0Ga$
B3	проміжок			$1Ti + 0Fe$			$0,5Ti + 0,5Ga$
B4				$1Ti + 0Fe$			$1Ti + 0Ga$
B5	центр			$0Ti + 1Fe$			$1Ti + 0Ga$
B6				$0Ti + 1Fe$			$0Ti + 1Ga$
B1	край	$Nd_5Ti_4FeO_{17}$	0,28	$1Ti + 0Fe$	$Nd_5Ti_4GaO_{17}$	0,30	$1Ti + 0Ga$
B2				$1Ti + 0Fe$			$1Ti + 0Ga$
B3	проміжок			$1Ti + 0Fe$			$0,5Ti + 0,5Ga$
B4				$1Ti + 0Fe$			$1Ti + 0Ga$
B5	центр			$0Ti + 1Fe$			$1Ti + 0Ga$
B6				$0Ti + 1Fe$			$0Ti + 1Ga$
B2	край	$Ca_5Nb_4TiO_{17}$	0,31	$0,85Nb + 0,15Ti$	$Sr_5Nb_4TiO_{17}$ [107]	0,30	$0,90Nb + 0,10Ti$
B1	проміжок			$0,72Nb + 0,28Ti$			$0,82Nb + 0,18Ti$
B3	центр			$0,81Nb + 0,19Ti$			$0,56Nb + 0,44Ti$

\* - величина відносної іонності зв'язку  $B^{II} - O$  ( $I_{B^{II}O}$ ) являє собою відношення іонності ізолюваного зв'язку  $B^{II} - O$  ( $i_{B^{II}O}$ ) до суми іонностей ізолюваних зв'язків  $A - O$ ,  $B^{II} - O$  та  $B^I - O$ :  $I_{B^{II}O} = i_{B^{II}O} / \Sigma(i_{AO} + i_{B^{II}O} + i_{B^IO})$ . Величини іонності ізолюваних зв'язків  $i_{AO}$ ,  $i_{B^{II}O}$  та  $i_{B^IO}$  в сполуках  $A_5B^I_4B^{II}O_{17}$  визначали із використанням шкали кристалічних електронегативностей [182].

для більшості п'ятишарових фаз  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ , за винятком лише розподілу катіонів титану в перовскітоподібних блоках фази  $\text{Ca}_4\text{SrNb}_4\text{TiO}_{17}$ , який близький до такого в ШПС сполуки  $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ .

### Короткі висновки:

Аналіз одержаних в цій роботі результатів та раніше відомих даних дав змогу вперше окреслити фактори, які визначають характер розподілу атомів типу А та В у п'ятишаровій ШПС сполук та твердих розчинів типу  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$  та визначити якісний характер їх впливу.

Зокрема, встановлено існування безпосередньої кореляції між збільшенням різниці в розмірах катіонів  $\text{A}^{\text{I}}$  і  $\text{A}^{\text{II}}$  і збільшенням різниці в ступенях іонності ( $i_{\text{AO}}$ ) зв'язків  $\text{A}^{\text{I}} - \text{O}$  і  $\text{A}^{\text{II}} - \text{O}$  та переходом розподілу катіонів типу  $\text{A}^{\text{I}}$  і  $\text{A}^{\text{II}}$  у перовскітоподібних блоках сполук типу  $\text{A}_{n-4}^{\text{I}}\text{A}_4^{\text{II}}\text{B}_4^{\text{I}}\text{B}_{n-4}^{\text{II}}\text{O}_{3n+2}$  від частково впорядкованого із переважною локалізацією  $\text{A}^{\text{II}}$  на границях блоку ( $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ),  $\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Nd}_4\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ ) до повністю статистичного ( $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ )). В той же час, наявність часткового впорядкування катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{La}^{3+}$  в ШПС  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  навіть при незначній ( $< 1,4\%$ ) різниці їх кристалічних іонних радіусів вказує на більший (у порівнянні із розмірним фактором) вплив природи хімічних зв'язків на характер локалізації атомів типу  $\text{A}^{\text{I}}$  і  $\text{A}^{\text{II}}$  в ШПС сполук типу  $\text{A}_{n-4}^{\text{I}}\text{A}_4^{\text{II}}\text{B}_4^{\text{I}}\text{B}_{n-4}^{\text{II}}\text{O}_{3n+2}$ .

Встановлено, що на характер заповнення позицій типу В у ШПС  $\text{A}_{n-4}^{\text{I}}\text{A}_4^{\text{II}}\text{B}_4^{\text{I}}\text{B}_{n-4}^{\text{II}}\text{O}_{3n+2}$   $n = 5$  впливають як заряд катіону типу В, так і величини відносної іонності зв'язку  $\text{B}^{\text{II}} - \text{O}$  ( $I_{\text{B}^{\text{II}}\text{O}}$ ). Низькозарядні катіони  $\text{B}^{\text{II}}$  переважно розташовуються у центральній частині перовскітового блоку, тоді як високозарядні катіони типу  $\text{B}^{\text{I}}$  займають позиції на границях перовскітоподібних блоків.

Результати досліджень умов ізоморфних заміщень в 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 різних за розмірами 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 фактору при ізовалентному заміщенні атомів типу А в ШПС сполук сімейства  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ . Основною причиною руйнування ШПС при



ізовалентному заміщенні атомів РЗЕ є послаблення міжблочних зв'язків - O - Ln - O -, а також збільшення ступеня деформації міжблочних поліедрів  $AO_n$ .

В даній роботі вперше визначено кристалічні структури п'ятишарових сполук з атомами тривалентних елементів у В – підрешітці  $Ln_5Ti_4B^{III}O_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, B^{III} = Fe, Ga$ ), та проаналізовані кристалохімічні особливості всіх відомих на даний час шаруватих перовскітоподібних залізо- та галійвмісних сполук та фаз типу  $A_nB_nO_{3n+2}$ . Одержані результати вказують на те, що окрім інших факторів (різниця йонних зарядів  $\Delta q$ , радіусів  $\Delta R_B$ ) на характер розподілу тривалентних атомів в шаруватих перовскітоподібних блоках сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  суттєво впливає також електронна конфігурація катіону  $B^{3+}$ .

Зафіксоване в ряду п'ятишарових сполук  $CaLn_4Ti_5O_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ) пониження типу сингонії від ромбічної ( $Ln = La$ ) до моноклинної ( $Ln = Pr, Nd$ ) має місце і для інших досліджених у даній роботі п'ятишарових РЗЕ – вмісних сполук складу  $SrLn_4Ti_5O_{17}$  та  $Ln_5Ti_4B^{III}O_{17}$  і, очевидно, обумовлене зменшенням іонних радіусів РЗЕ.

## РОЗДІЛ 6

### ВЛАСТИВОСТІ П'ЯТИШАРОВИХ СПОЛУК ТА ФАЗ ТИПУ $A_5B_5O_{17}$

#### 6.1. Електретний ефект в оксидній кераміці $Ca_5TiNb_4O_{17}$ із ШПС

Електретом називається діелектрик, який тривалий час зберігає поляризацію і утворює постійне електричне поле в оточуючому його середовищі після усунення зовнішньої дії, що обумовила поляризацію [190-194].

Ключову роль у виникненні такого електретного ефекту в оксидних сполуках [190,191,195-210] відіграє поверхневий гомозаряд, який утворюється на дефектах решітки (дефекти по Шотткі) за рахунок інжекції носіїв заряду (електронів або дірок) з електродів або міжелектродних проміжків під час поляризації матеріалу.

Особливості будови ШПС сполук та фаз типу  $A_nB_nO_{3n+2}$ , зокрема наявність деформованих октаедрів  $BO_6$ , які сполучені вершинами у безкінечні двовимірні шари, давали підстави очікувати виникнення в них явища залишкової поляризації. Для шаруватих перовскітоподібних сполук також можлива поява нових, специфічних лише цієї структури, типів пасток на границях між перовскітоподібними блоками по механізму їх виникнення на міжфазних границях, що може значно поліпшувати електретні характеристики матеріалів на основі шаруватих сполук.

Ці припущення були підтверджені результатами досліджень електретних властивостей ряду фаз на основі чотиришарового  $La_4Ti_4O_{14}$ , термо- і вологостійкість потенціалу зовнішнього поля яких в багато разів перевищує відповідні показники для промислових електретів на основі  $CaTiO_3$  типу T-150 [145, 211-213]. Відповідно існували підстави очікувати наявність електретних властивостей і у решти представників сімейства сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$ .

Враховуючи вищенаведене, безсумнівний науковий і практичний інтерес становило дослідження можливості створення і особливостей електретного стану в оксидній кераміці на основі пятишарових ( $n = 5$ ) сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$ .

В якості об'єкту дослідження була обрана сполука з ШПС складу  $Ca_5TiNb_4O_{17}$ , в якій В-позиція зайнята різновалентними атомами титану та ніобію. Розмірні відмінності у кристалічних радіусах шестикоординованих іонів  $Ti^{4+}$  і  $Nb^{5+}$  та різна степінь деформації октаедрів  $BO_6$  (в залежності від їх місцезосташування у

первскітоподібному блоці) повинні були обумовити, на нашу думку, утворення значного числа додаткових мінімумів потенційної енергії і сприяти підвищенням електретним параметрам одержуваного матеріалу.

Оскільки на електретні характеристики оксидної кераміки суттєво впливають її фізико-механічні параметри (густина, кількість і величина пор), початковий етап наших досліджень був пов'язаний із визначенням умов одержання високоякісних керамічних зразків  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ . Синтез полікристалічного порошку  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  із ШПС проводився за методом сумісного осадження, оскільки він дає змогу одержувати високостехіометричний дрібнодисперсний матеріал із розмірами мікрокристалітів щонайменше на порядок меншими ніж такі, що отримуються за твердофазною керамічною технологією, що значно полегшує його наступне спікання.

Умови одержання вихідної шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів із співвідношенням  $\text{Ca} : \text{Ti} : \text{Nb} = 5 : 4 : 1$  були аналогічні описаним у Розділі 3, а її наступна обробка полягала у сушці при 370 К та попередньому прожарюванню при 1170 К впродовж 2 годин. Після цього порошок ретельно перетирався, в нього вводили пластифікатор (полівініловий спирт) і методом холодного пресування ( $1 - 1,5 \cdot 10^7$  Па) з нього формували диски товщиною 1 мм і діаметром 10 мм. Аналіз температурних залежностей усадки і гідростатичної густини термооброблених за різних температур холоднопресованих дисків  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  із ШПС показав, що оптимальним режимом їх спікання є термообробка при 1670 К протягом 2 годин. Для отриманих таким способом керамічних зразків  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  із ШПС величини густини складали 96 – 98% від рентгенографічної, а значення відкритої пористості не перевищувало 0,7%.

Як показано авторами робіт [145,211-213], оптимальними температурами термополяризації чотиришарових термоелектретів на основі  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  є 480 – 500 К, а значення величин їх початкового поверхневого потенціалу  $V_{\text{So}}$  суттєво залежать від напруженості поляризуючого поля. Тому в даній роботі дослідження електретних характеристик кераміки  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  було проведено на зразках заполяризованих при різних напруженостях поляризуючого поля при температурі поляризації 493 К. Як видно з рис. 6.1, з ростом напруженості поляризуючого поля величина початкового поверхневого потенціалу  $V_{\text{So}}$  кераміки  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  зростає, причому залежність  $V_{\text{So}} = f(F_{\text{п}})$  носить експоненціальний характер. Так, найвище значення  $V_{\text{So}}$  (525 В) зафіксовано при поляризації кераміки  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  в полі напруженістю 25 кВ/см, але

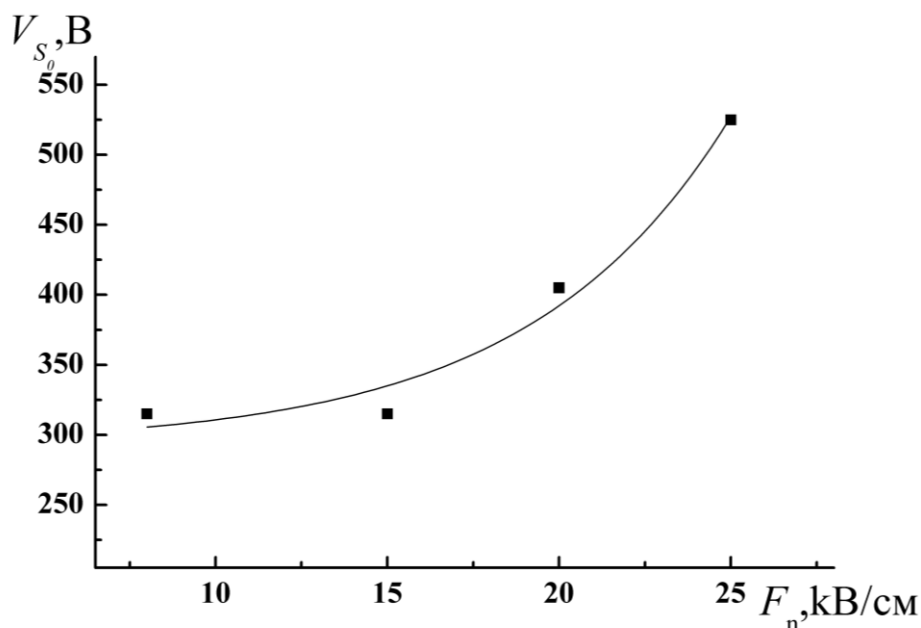


Рис. 6.1. Залежність початкового поверхневого потенціалу зовнішнього поля кераміки  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  від напруженості поляризуючого поля.

заполяризований за таких умов зразок показав одну з найбільших тенденцій до спаду величини  $V_s/V_{s0}$  в часі ( $\sim 60\%$  за 17 діб). Найвища стабільність відносного поверхневого потенціалу кераміки  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  у часі була зафіксована після її поляризації при слідуючих умовах:  $F_n = 15 \text{ кВ/см}$ ,  $T_n = 493 \text{ К}$ , час витримки  $\tau_n = 2$  години. Для запольованих у цих умовах зразків кераміки  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  спад  $V_s/V_{s0}$  за досить таки тривалий період (316 діб) не перевищував  $20\%$ , а величина  $V_{s0}$  складала  $480 \text{ В}$ , у той час як у промислового електрету Т-150 спад  $V_s/V_{s0}$  перевищує  $70\%$  (рис. 6.2).

Крім значення потенціалу зовнішнього електричного поля і його стабільності у часі, однією з найбільш практично важливих характеристик електретних матеріалів є стійкість їх поверхневого потенціалу зовнішнього поля до дії підвищеної вологості оточуючого середовища.

Перевірка стійкості поверхневого потенціалу зовнішнього електричного поля керамічних електретів  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  до дії вологості оточуючого середовища була проведена за наступним алгоритмом: вимірювали  $V_s$  керамічного зразка безпосередньо перед його зануренням у вологу атмосферу, поміщали досліджуваний зразок в ексікатор із відотною вологістю  $100\%$ , виміри  $V_s$  виконували після перебування

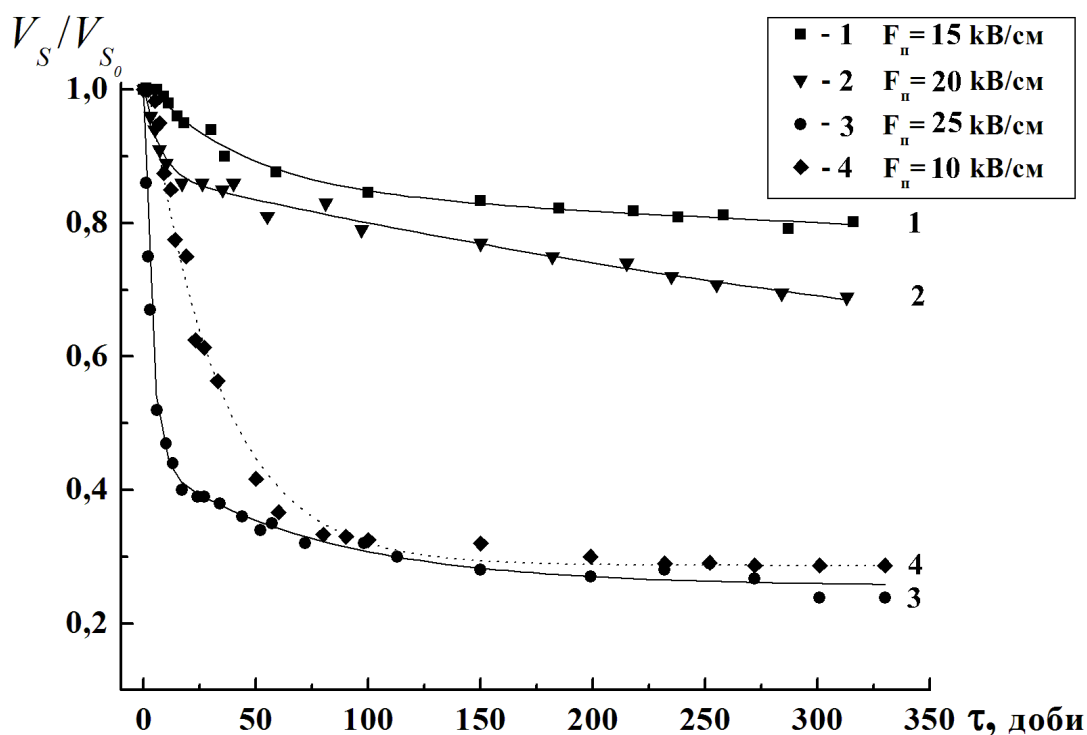


Рис. 6.2. Залежність відносного поверхневого потенціалу кераміки  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  (1-3) та Т-150 [213] (на основі  $\text{CaTiO}_3$ ) – 4 від часу.

зразка у вологій атмосфері протягом 10 хвилин, 1 доби і т.д.. Спад потенціалу керамічного зразка визначали за формулою:

$$\% \text{ спаду} = 100 \cdot (V_{\text{Сдо випробування}} - V_{\text{Спісля випробування}}) / V_{\text{Сдо випробування}}$$

Дані по стійкості потенціалу зовнішнього електричного поля кераміки  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  в умовах 100% вологості, а також аналогічні дані для відомого керамічного електрету на основі ніобатів натрію, літію і титаната стронцію [214] і електрету на основі  $\text{CaTiO}_3$  наведені в таблиці 6.1.

З даних табл. 6.1 видно, що кераміка  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  має близькі вихідні значення потенціалу зовнішнього електричного поля з відомим керамічним матеріалом [214], але показує набагато більшу стійкість  $V_s$  в умовах високої вологості. Так, % спаду  $V_s$  для кераміки  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  після 10 хвилинної витримки в 100% відносній вологості складає ~ 3 % (рис. 6.3), в той час як для відомого керамічного матеріалу [214] він знаходиться в межах 31,4 – 45,6%, а для кераміки  $\text{CaTiO}_3$  дорівнює 78%. Після 24 годин перебування в такій вологій атмосфері  $\text{CaTiO}_3$  повністю втрачає заряд, в той час як на керамічних дисках із  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  потенціал спадає ~ на 7 % (табл. 6.1), повне ж

Таблиця 6.1

Стійкість потенціалу зовнішнього електричного поля  $V_s$  кераміки  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  з ШПС, відомого керамічного матеріалу [214] і кераміки  $\text{CaTiO}_3$  в умовах 100% відносної вологості.

Керамічний електретний матеріал	Потенціал зовнішнього поля ( $V_s$ ), В через 10 діб після поляризації	Час витримки в 100% відносній вологості					
		10 хвилин		1 доба		7 діб	
		$V_s$ , В після випробування	% спаду $V_s$	$V_s$ , В після випробування	% спаду $V_s$	$V_s$ , В після випробування	% спаду $V_s$
$\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$	300	290	3,3	280	6,7	80	73,3
Відомий керамічний матеріал [214]	246 – 297	134- 204	31,4- 45,6	-	-	-	-
$\text{CaTiO}_3$	90	20	78	0	100	-	-

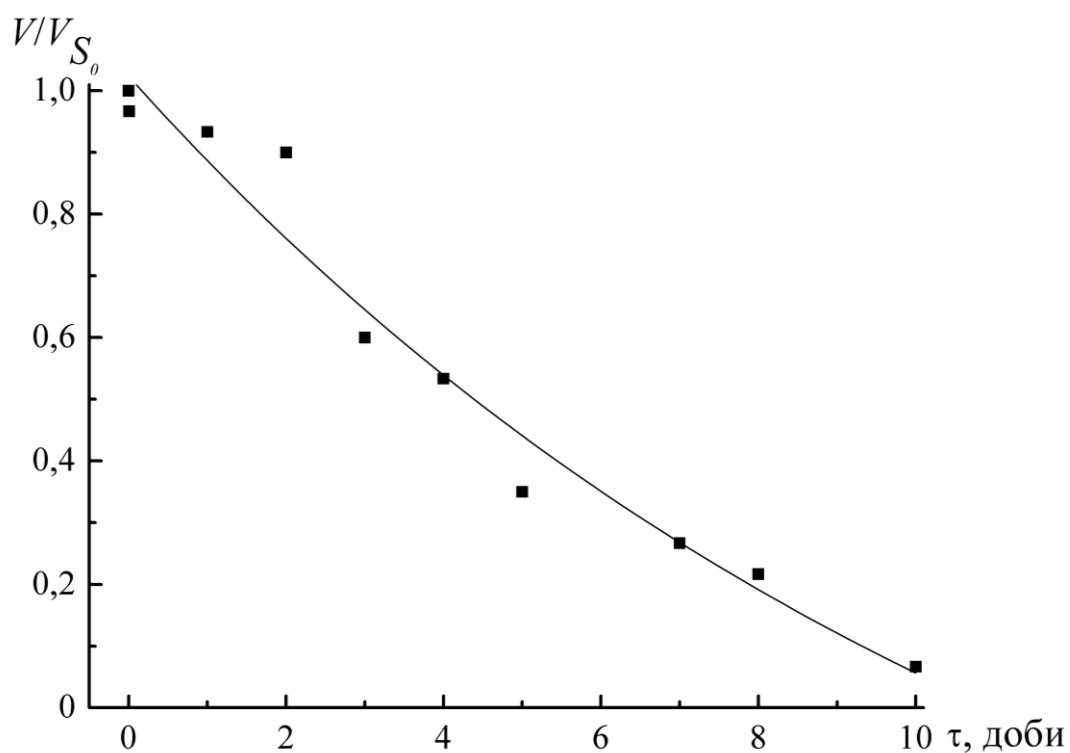


Рис. 6.3. Залежність відносного поверхневого потенціалу кераміки  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  від часу знаходження в умовах 100% відносної вологості.

розрядження електретної кераміки із  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  має місце на 15 добу знаходження в умовах 100% вологості.

Таким чином, проведені дослідження експериментально підтвердили очікувану можливість створення стійкої залишкової поляризації у представників сімейства сполук типу  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$  з ШПС. Керамічні електрети на основі  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  із ШПС характеризуються підвищеними значеннями потенціалу зовнішнього електричного поля та мають високу стабільність у часі, а по таким функціональним параметрам як стабільність потенціалу зовнішнього електричного поля в умовах підвищеної вологості оточуючого середовища значно перевищують відповідні показники як для інших відомих електретів, так і для промислового керамічного електретного матеріалу на основі  $\text{CaTiO}_3$ . Одним з можливих факторів які обумовлюють таку підвищену здатність до електретування та забезпечують стійкість потенціалу зовнішнього електричного поля в часі, є наявність у сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  із ШПС специфічних додаткових центрів захвату носіїв заряду на міжблочних границях ШПС.

## 6.2 Фотокаталітичні властивості сполук типу $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ із п'ятишаровою ШПС

Існуючі технології охорони навколишнього середовища невпинно вдосконалюються. Це пов'язано із зростанням кількості та небезпечності забруднень, перш за все техногенного походження та прагненням поліпшити стан оточуючого середовища. Особлива увага приділяється проблемі очищення стоків від органічних забруднювачів і одним із перспективних методів очищення води від такого роду поллютантів є рідкофазне окиснення за участю активованих форм кисню і насамперед гідроксильних радикалів, що утворюються в результаті взаємодії УФ випромінювання з молекулярним киснем повітря. Мала селективність та значна активність гідроксильних радикалів дозволяють домогтися високого ступеня мінералізації органічних забруднювачів. Використання ж фотокаталізаторів та їх УФ-опромінення у присутності кисню значною мірою сприяє утворенню гідроксильних радикалів на межі розподілу фаз та прискорює окислювально-відновні процеси. Процесам виникнення гідроксильних радикалів у складних гетерогенних системах та механізмам їх зникнення з поверхні твердого тіла присвячена велика кількість робіт [215-217], а загальна послідовність реакцій при УФ обробці води в присутності фотокаталізаторів наведена у

роботах [218,219]. Так, початковою стадією механізму деструкції органічних забруднювачів є димеризація  $\text{OH}^-$  з виникненням адсорбованого  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Цікаво, що загальна швидкість для цих реакцій, взаємодії  $\text{OH}^-$  та розкладу  $\text{H}_2\text{O}_2$ , залежить від концентрації адсорбованих гідроксильних радикалів та коефіцієнта адгезії радикалів на поверхні твердого каталізатора, тобто, площа поверхні є важливим але не єдиним фактором від якого залежить каталітична активність фотокаталізатора. Характерна особливість будови сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ , а саме складна шарувата структура в якій міжшаровий простір та різна ступінь деформації октаедрів  $\text{BO}_6$  можуть відігравати значну роль у виникненні активних форм кисню та перш за все активованих гідроксильних радикалів  $\text{OH}^-$ , дозволяє припустити перспективність використання цих сполук як фотокаталізаторів. На користь такого припущення свідчать дані робіт [129-137] в яких показана можливість використання сполук із ШПС для фотокаталітичного розкладу води, а міжблочний простір є місцем активного протікання фотохімічних процесів.

Одним із завдань цієї роботи була принципова оцінка (активність//неактивність) сполук із п'ятишаровою перовскітоподібною структурою як фотокаталізаторів, питання ж механізмів протікання процесів окиснення, кінетики та енергетики цих явищ, ступеня деструкції органічних забруднювачів та селективності запропонованих каталізаторів винесені нами як питання подальших досліджень.

На фотокаталітичну активність були випробувані п'ятишарові титанат кальцію-лантану -  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ , титаноніобат кальцію -  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  та чотиришарові  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  та  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  (для порівняння залежності фотокаталітичної активності від числа шарів октаедрів  $\text{BO}_6$  у перовскітоподібному блоці), в якості зразка порівняння використано широко застосовуваний фотокаталізатор  $\text{TiO}_2$  (виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу) який має складну будову і складається з рутильного ядра (34%) та анатазної оболонки (66%). Синтез як чотири– так і п'ятишарових представників із ШПС здійснювався термообробкою шихти СОГО. Обрання зазначеного методу хімічного осадження обумовлено в першу чергу розмірами отриманих мікрокристалітів, які є значно меншими у випадку використання саме гідроксиоксалатної посадки та нижчими температурами (при високих температурах має місце спікання мікрокристалітів) синтезу необхідними для формування однофазних зразків із шаруватою перовскітоподібною структурою. Так



синтез чотиришарових  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  та  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  проводився при температурі 1270 К, а п'ятишарових  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  та  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  при 1470 К впродовж 2 годин.

Оскільки для фотокаталізатора можлива зміна їх ефективності при різних довжинах хвилі опромінення нами було проведено визначення оптимальних умов збудження. Спектри дифузного відбиття показали найбільшу активність досліджуваних каталізаторів в діапазоні (275 – 325 нм) (рис. 6.4).

В якості тестової була обрана реакція фотокаталітичної деструкції ксантенового барвника (Родамін С). Перевірка каталітичної активності сполук із шаруватою структурою проводилася у вертикальному циліндричному барботажному реакторі

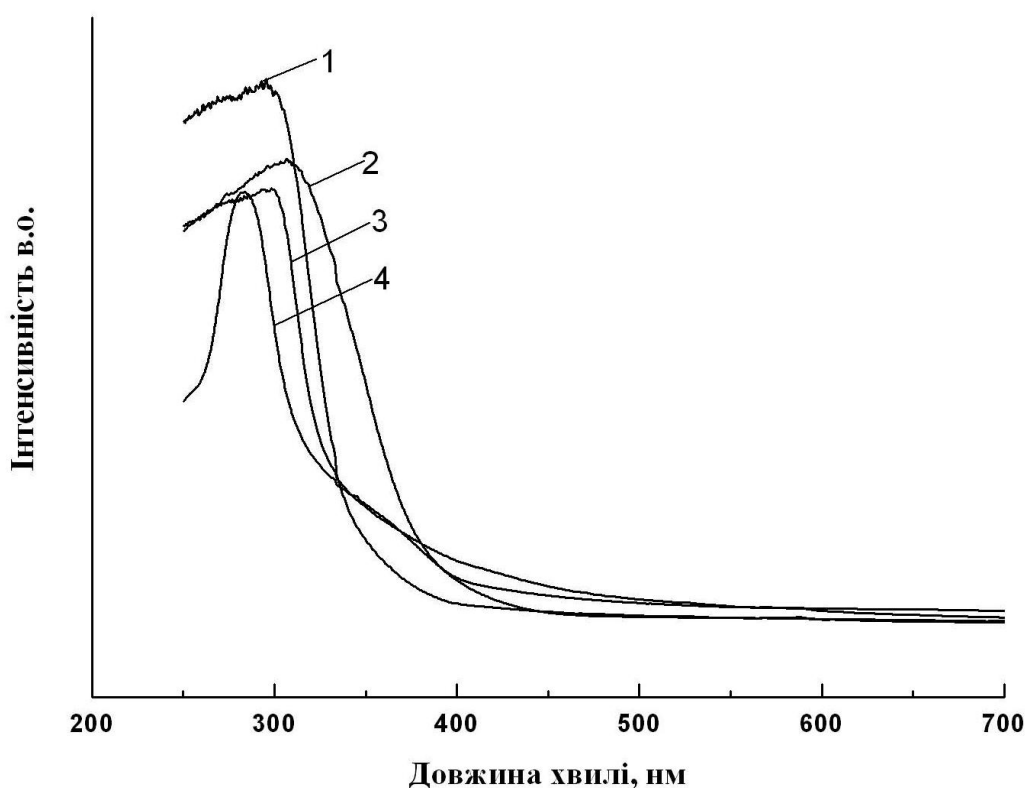


Рис. 6.4. Спектри дифузного відбиття (СДВ) каталізаторів (1-  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , 2 -  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ , 3 -  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ , 4 -  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ).

об'ємом 500 мл який оснащено охолоджуючою рубашкою та розташованою коаксіально ртутною лампою потужністю 80 Вт. Кисень повітря подавався у розчин знизу, через диспергатор. Каталізатор використовувався у вигляді суспензії попередньо обробленої в 15 мл субстрату ультразвуковим генератором УЗДН-А (частота генератора  $22 \pm 1,65$  кГц) протягом 60 с. Відбір проб проводився періодично в процесі безперервної роботи реактора. Суспензія каталізатора видалялася на

центрифузі ОС-6М. Контроль за перебігом деструкції здійснювали шляхом вимірювання оптичної густини проб, що дозволяло отримати порівняльну інформацію про дію різних каталізаторів у реакціях послідовного руйнування органічної сполуки. Відповідні залежності дозволять розглядати різні потенційні фотокаталізатори з точки зору їх ефективності. На рис. 6.5 зображені дані порівняння процесів фотолізу в присутності та за відсутності каталізаторів при ультрафіолетовому опроміненні ртутною лампою середнього тиску ( $\lambda \leq 300$  нм). Отримані результати однозначно засвідчують вищу фотокаталітичну активність шаруватих сполук у порівнянні із фотокаталізатором  $\text{TiO}_2$ . Так п'ятишаровий титаноніобат  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  прискорює швидкість напівдеструкції Родаміна С у порівнянні із  $\text{TiO}_2$  в 1,5 рази, а  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  - більше ніж у два.

Як відомо, загальною причиною підвищеної швидкості хімічних реакцій на каталізаторах є збалансованість між адсорбційною та реакційною здатністю поверхні каталізатора [219-220]. Компроміс між цими характеристиками поверхні обумовлює різну

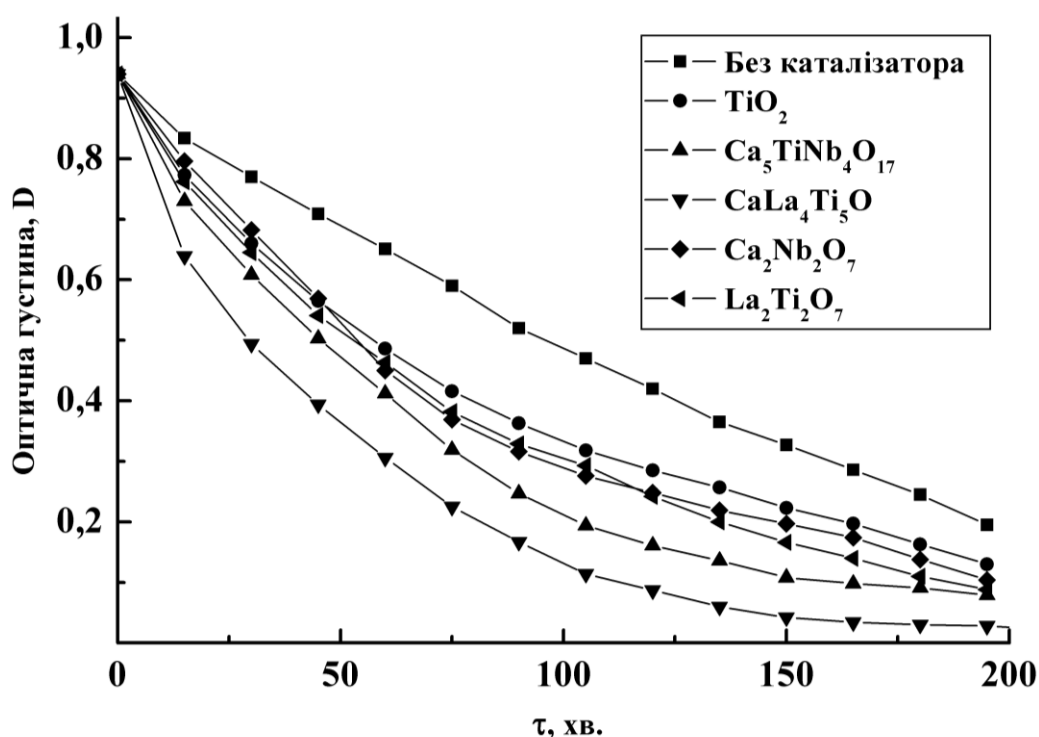


Рис 6.5. Зміна оптичної густини у реакціях фотолізу водного розчину Родаміну С без каталізатора та в його присутності. Довжина хвилі реєстрації 270 нм.

ефективність працюючого каталізатора, тому в ході дослідження було проведено визначення адсорбційної здатності каталізатора яка корелює з величиною питомої поверхні  $S_{\text{пит}}$ , ( $S_{\text{пит}} = a_m N_A \omega_0$ , де  $N_A$  – число Авогадро,  $\omega_0$  – середня величина площадки, яку займає адсорбована молекула в щільному мономолекулярному шарі,  $a_m$  – ємність моношару моль/г. Ємність моношару обчислювалася за методом БЕТ [221]). Отримані данні таблиця 6.2 показали, що значення величин площ питомої поверхні у шаруватих перовскітоподібних сполуках на порядок менші ніж площа промислового зразка  $\text{TiO}_2$ , що на фоні вищої каталітичної активності означає наявність у шаруватих перовскітоподібних сполук більш реакційноздатної поверхні. Слід зазначити, що каталітична активність при повторному використанні каталізаторів із ШПС дещо зменшується ( $\sim 20\%$ ), поряд з цим процес регенерації (очищення від отруєнь продуктами деструкції) не потребує складних маніпуляцій і полягає у термообробці зразка при 870 K впродовж 30 хвилин.

Таблиця 6.2

Фізичні характеристики досліджених фотокаталізаторів.

Сполука	Площа питомої поверхні (БЕТ), $\text{м}^2/\text{г}$	Час напівдеструкції Родаміну С, хв.
$\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	3,46	29
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	3,84	57
$\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$	2,75	42
$\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	3,21	56
$\text{TiO}_2$	23	64
Без каталізатора	-	105

Таким чином, отримані експериментальні результати доводять, що сполуки із шаруватою перовскітоподібною структурою значною мірою впливають на швидкість протікання процесу фотолізу, а синергетичний ефект, що виникає при взаємному впливі кисню, як окислювача, фотокаталізатора і УФ випромінювання дозволяє добитися значного прискорення мінералізації органічних речовин. В якості перспективних напрямків направлених на збільшення квантового виходу фотокаталітичної реакції та поліпшення структури активної поверхні фотокаталізатора можна запропонувати декілька шляхів, а саме: синтез шаруватих перовскітоподібних сполук за допомогою золь-гель технології, піролізом аерозолей, з використанням

кріохімічної технології), які дозволяють суттєво збільшити площу питомої поверхні та хімічну модифікацію каталізаторів - нанесення на них як промоторів благородних металів (Pt, Pd, Rh) або оксидів (RuO, NiO, FeO).

### 6.3. Люмінесцентні властивості сполук і фаз типу $A_5B_5O_{17}$ із п'ятишаровою ШПС

Люмінесцентна спектроскопія кристалів, активованих іонами рідкісноземельних елементів (РЗЕ), є важливою сферою досліджень в напрямку пошуку та розробки люмінесцентних матеріалів, що широко застосовуються, передусім, в квантовій електроніці для виготовлення джерел світла, наприклад світловипромінюючих діодів (LED). Матеріали, що люмінесціюють у видимій області спектра при їх збудженні ультрафіолетом (УФ) або вакуумним ультрафіолетом (ВУФ), необхідні для створення плазмових дисплеїв та безртутних флуоресцентних ламп. Важливою галуззю їх застосування є плоскі вакуумні люмінесцентні дисплеї (VFD) та дисплеї із автоелектронною (польовою) емісією (FED). Перспективними є розробки оксидних матеріалів, легованих іонами РЗЕ, як ВУФ-сцинтиляторів для фізики високих енергій, медичної діагностичної інтроскопії, позитронвипромінювальної томографії та інших технічних задач, де необхідні детектуючі системи рентгенівського випромінювання з високою часовою роздільною здатністю.

Відомо, що йони  $Pr^{3+}$  можуть спричиняти видиму люмінесценцію в чотирьох спектральних діапазонах, які, як правило, лежать в межах 450 – 500, 520 – 550, 610 – 670 та 700 – 750 нм, за рахунок переходів електронів із збуджених рівнів  $^1D_2$ ,  $^3P_0$ , та  $^3P_1$  на штарківські підрівні нижчих за енергією мультиплетів  $^3F_J$  та  $^3H_J$ . Останніми роками особливо велику увагу надають дослідженню червоної люмінесценції (область свічення  $\sim 600 - 650$  нм, випромінювальний перехід  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ ) іонів празеодиму  $Pr^{+3}$  в матрицях класичного п'єзоелектрика титанату стронцію активованого празеодимом ( $SrTiO_3: Pr^{+3}$ ) [222,223], та подібних йому матрицях  $CaTiO_3$  і  $BaTiO_3$  [224,225] із структурою перовскіту. Інтенсивність люмінесценції таких сполук намагаються підвищити шляхом додавання певних співактиваторів: іонів  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  та інш. [226, 227].

Одним із завдань цієї роботи була розробка ефективних червоних люмінофорів на основі шаруватих перовскітоподібних сполук та фаз типу  $SrLa_{4-x}Pr_xTi_5O_{17}$ , та

з'ясування фізичних механізмів, які дозволяють керувати їх люмінесцентними характеристиками.

Синтез усіх досліджуваних зразків здійснено шляхом термообробки (температура - 1670 К, час витримки - 2 години) шихти СОГК. Оптимальні умови, тобто ті, що гарантують повноту взаємодії, підбрані на основі результатів досліджень механізмів утворення відповідних п'ятишарових титанатів. (Розділ 3 підпункт 3.2.2.). Люмінесцентні властивості полікристалічних зразків досліджували в широкому інтервалі довжини хвиль збудження ( $\lambda_{36} = 300 - 750$  нм) при температурі 300 К.

В ході досліджень була проведена серія експериментів по вивченню люмінесценції та її збудженню в раніше досліджуваних [222,224,225,227] та нових матрицях на основі п'ятишарової перовскітоподібної сполуки  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ . Попереднє спектральне дослідження оксидів  $\text{SrO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , які можна вважати вихідними при утворенні матриці складу  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  показало наявність в діапазоні 440 - 450 нм потужної синьої люмінесценції, незначна інтенсивність якої виявилася близькою для усіх трьох оксидів (Рис. 6.6).

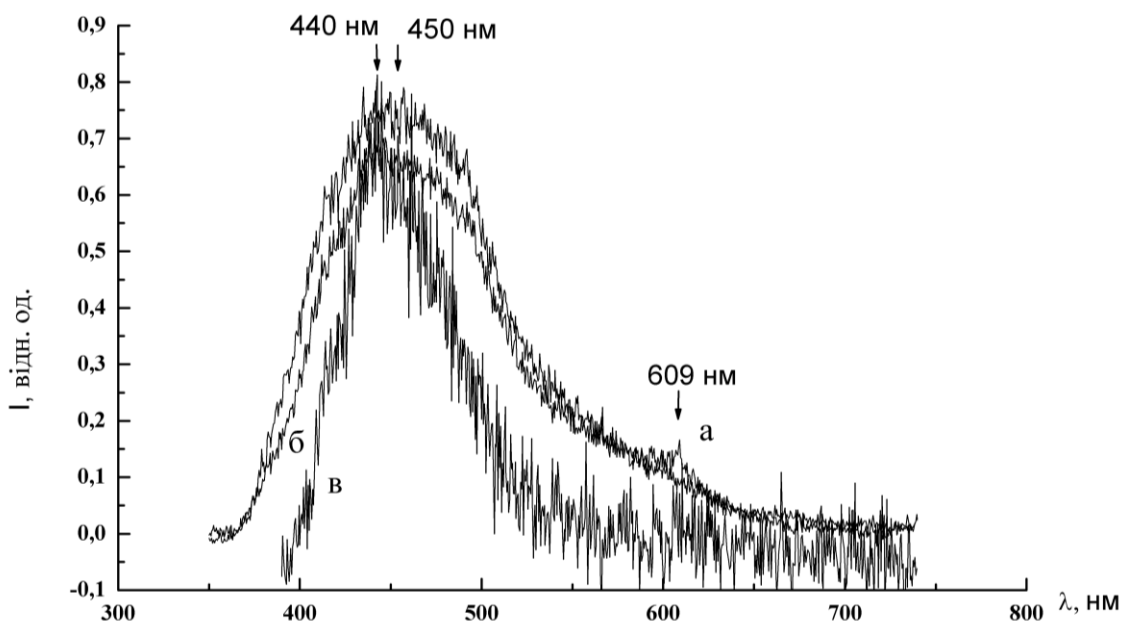


Рис.6.6. Спектри люмінесценції сполук:  $\text{La}_2\text{O}_3$  (з неконтрольованою домішкою  $\text{Pr}^{3+}$ ) (а),  $\text{SrO}$  (б),  $\text{TiO}_2$  (в),  $T=300\text{K}$ ,  $\lambda_{36}=337,1$  нм.

Деякі ознаки присутності люмінесценції, в області 600 - 620 нм яка має місце на спектрі сполуки  $\text{La}_2\text{O}_3$  дозволила зробити припущення про наявність в цьому зразку неконтрольованої домішки  $\text{Pr}^{3+}$ , яка може давати люмінесценцію, пов'язану з переходами з рівня  $^1\text{D}_2$  на  $^3\text{H}_4$ . Слід зазначити відсутність такого роду переходу для

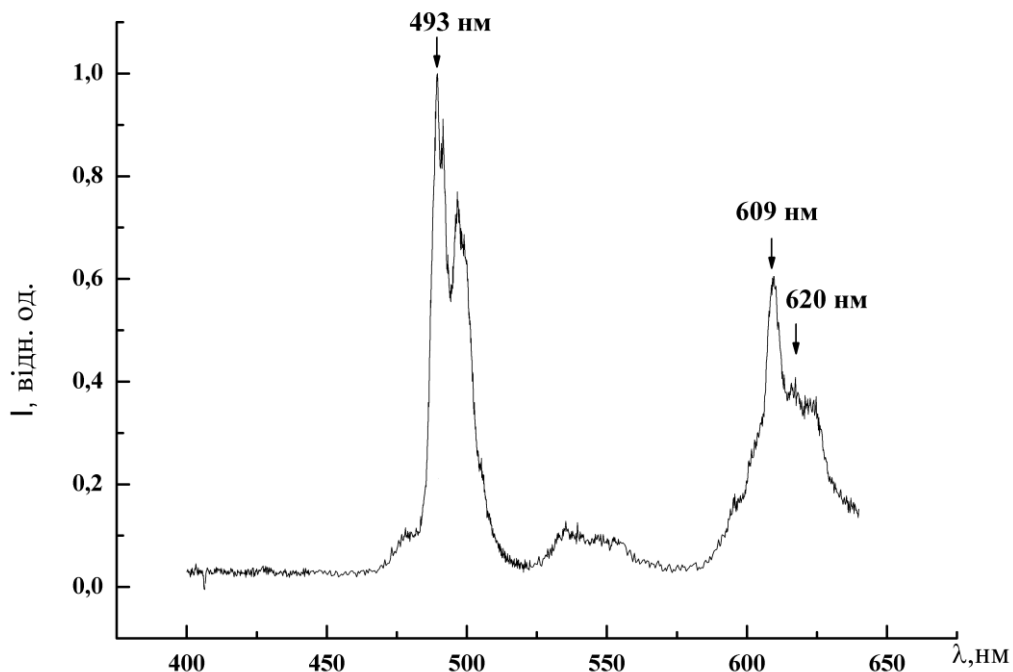


Рис.6.7. Спектри люмінесценції іона  $\text{Pr}^{3+}$  в матрицях:  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  з неконтрольованим вмістом  $\text{Pr}^{3+}$ .  $T=300\text{K}$ ,  $\lambda_{\text{зб}}=337,1\text{ nm}$ .

зразка  $\text{La}_2\text{O}_3$  з маркою чистоти „спектрально чистий”. На особливу увагу заслуговує той факт, що зразок синтезованої п’ятишарової матриці –  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  показав ще більшу інтенсивність червоної люмінесценції в діапазоні 610 - 620 нм рис.6.7. Слід зазначити, що в матриці відомого діелектрика, що також має перовскітоподібну структуру та використовується як червоний фото- та катодолімінофор  $\text{SrTiO}_3$ , легування празеодимом призводить до появи двох виразних смуг люмінесценції на 493 нм та 620 нм [222]. Введення таких же концентрацій празеодиму (0,1 – 1 мас %) в матрицю –  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  дало яскраво виражену червону компоненту люмінесценції з основним максимумом на 609 нм та менш інтенсивну синю ((з основним максимумом на 493 нм) інтенсивність якої зростає зі збільшенням концентрації домішкових йонів  $\text{Pr}^{3+}$ ). Порівняння спектрів люмінесценції празеодиму, внесеного у дві різні матриці:  $\text{SrTiO}_3$  та  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  представлено на рис.6.8, 6.9, де співставлено спектри отримані для однакових концентрацій  $\text{Pr}^{3+}$  в цих матрицях.

Порівняльний аналіз відношень червоної та синьої ( $I_{\text{red}}/I_{\text{blue}}$ ) смуг люмінесценції для різних довжин хвиль червоної компоненти та різних матриць, що представлені на рисунках додатків Г.1 – Г.4, вказують на існування зворотної залежності інтенсивності червоних спектральних ліній від концентрацій іонів  $\text{Pr}^{3+}$ .

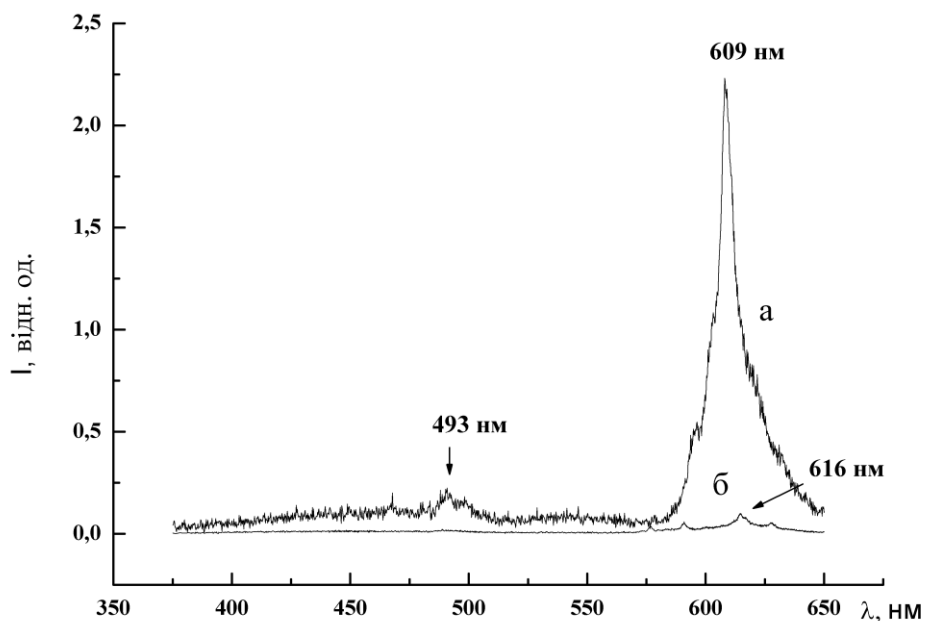


Рис.6.8. Спектри люмінесценції іона  $\text{Pr}^{3+}$  в матрицях:  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (а) та  $\text{SrTiO}_3$  (б).  $C(\text{Pr}^{3+})=0,1 \text{ mas } \%$ ,  $T=300\text{K}$ ,  $\lambda_{\text{зб}}=337,1 \text{ нм}$ .

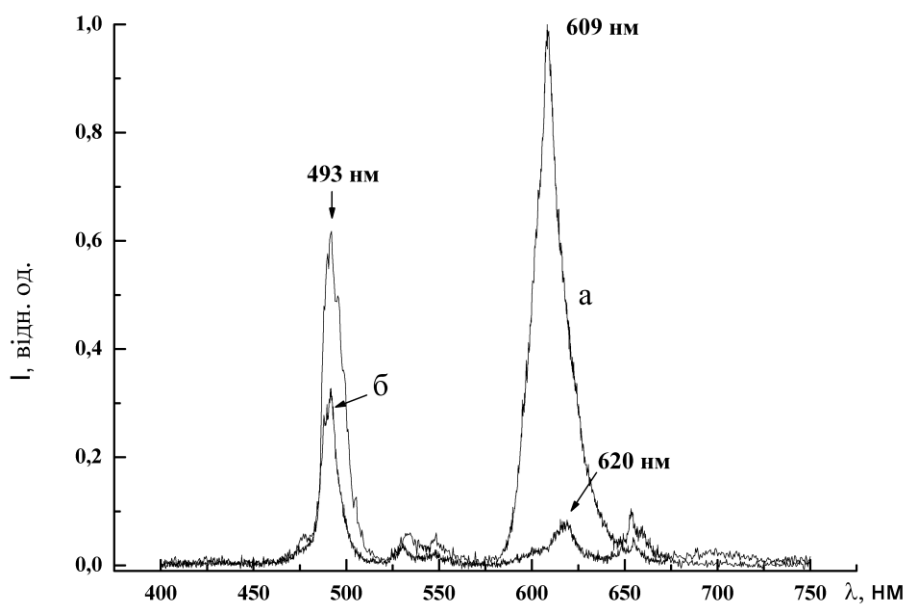


Рис.6.9. Спектри люмінесценції іона  $\text{Pr}^{3+}$  в матрицях:  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (а) та  $\text{SrTiO}_3$  (б).  $C(\text{Pr}^{3+})=1 \text{ mas } \%$ ,  $T=300\text{K}$ ,  $\lambda_{\text{зб}}=337,1 \text{ нм}$ .

Складність червоної смуги та її виразне зміщення від 609 нм до 620 нм в результаті збільшення кількості домішкового празеодиму (0,1 – 1 mas %) в матриці  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  та твердих розчинах  $\text{SrLa}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $1 \leq x \leq 3$ ) можна пов'язати з конкуренцією імовірностей переходів  $^1\text{D}_2 - ^3\text{H}_4$  (піку з максимумом на 609 нм) та близького до нього за енергіями переходу  $^3\text{P}_0 - ^3\text{H}_5$ , що по різному збуджуються в різних матрицях через стани з переносом заряду. Співвідношення інтенсивності

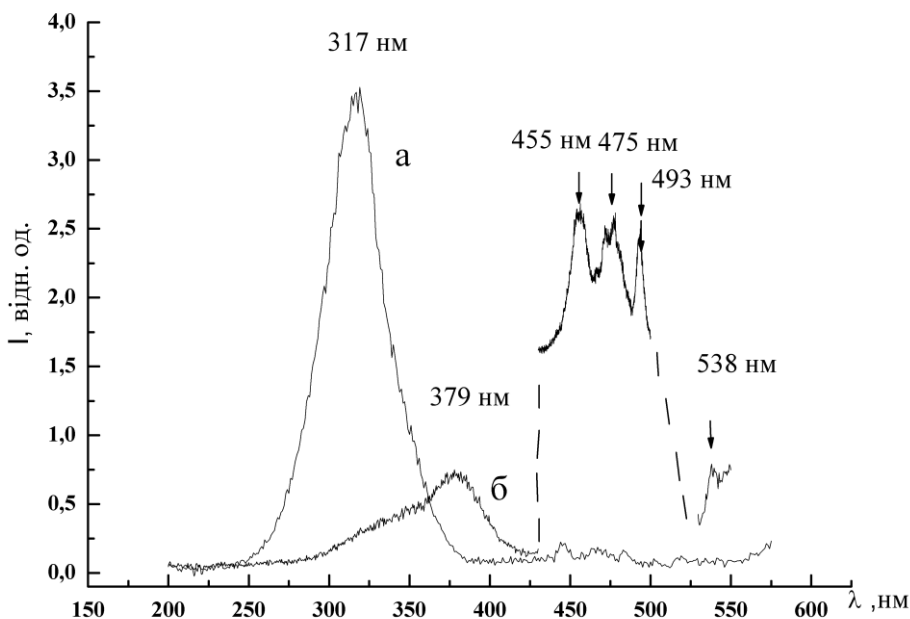


Рис.6.10. Спектри збудження  $\text{Pr}^{3+}$  в матриці  $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (а) та  $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  з домішкою  $\text{C}(\text{Pr}^{3+})=1 \text{ mas}\%$  (б).  $T=300\text{K}$ ,  $\lambda_{\text{pec}} = 609 \text{ nm}$ .

червоної люмінесценції до сумарної червоної та синьої смуг наведено на рисунках додатків Г.5, Г.6. Деяке незначне зростання відношення  $I_{\text{red}}/(I_{\text{red}} + I_{\text{blue}})$  для більших концентрацій празеодиму у  $\text{SrLa}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (при  $x > 3$ ) знаходиться в межах похибки визначення.

Аналіз спектрів збудження  $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  та  $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  з 1 mas % домішки празеодиму дає можливість стверджувати існування поглинання в стан з переносом заряду, співвіднесений в літературі зі смугою в околі 380 nm. Зі стану з переносом заряду центр люмінесценції в залежності від матриці релаксує або до стану  $^3\text{P}_0$ , що дає синю смугу люмінесценції, або до стану  $^1\text{D}_2$  – червона смуга. При цьому можлива конкуренція між переходами на 609 nm та 620 nm. Лінії в спектрі збудження між 455 і 493 nm відносять до переходів всередині 4f- оболонки (рис 6.10). Така слабка залежність співвідношення  $I_{\text{red}}/I_{\text{blue}}$  спектра люмінесценції для фаз  $\text{SrLa}_3\text{PrTi}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{SrLaPr}_3\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  та сполуки  $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (рисунки додатків Г.1-Г.6) куди  $\text{Pr}^{3+}$  входить в значній кількості пов'язана з впливом фактору міжзонного або ж міжконфігураційного  $4f \rightarrow 4f5d$  збудження та збудження в стан з переносом заряду,  $\text{Pr}^{3+}/\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Pr}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  і ще раз підтверджує обернених характер залежності інтенсивності червоної люмінесценції від концентрації активаторних іонів  $\text{Pr}^{3+}$ .

Таким чином, в даній роботі вперше досліджено люмінесцентні властивості (спектри фотолюмінесценції, спектри збудження фотолюмінесценції) полікристалічних



перовскітоподібних сполук та фаз складу:  $\text{SrLa}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $x = 0 \div 4$ ), зумовлені випромінювальними переходами в іонах  $\text{Pr}^{3+}$ . Проаналізовано залежності інтенсивності основних смуг люмінесценції, «синьої» та «червоної» від вмісту іонів празеодиму. Показано, що при малих концентраціях  $\sim 0,1 \text{ mas } \%$  іонів  $\text{Pr}^{3+}$  відбувається сильний перерозподіл випромінювання на користь червоної люмінесценції з довжиною хвилі випромінювання 609 нм. Встановлено, що за сприятливих умов можна реалізувати зростання інтенсивності червоної люмінесценції, щонайменше, в 50 разів у порівнянні з широкоживаними матрицями  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ . Вище зазначене дозволяє стверджувати, що сполуки та фази  $\text{SrLa}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $x = 0 \div 4$ ) можна розглядати як перспективні люмінофори червоного світіння.

## ВИСНОВКИ

1. Досліджено особливості хімічного синтезу п'ятишарових сполук  $A_5B_5O_{17}$  ( $A = Ca, Sr, La, Pr, Nd, B = Ti, Nb, Fe$ ) із систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів, гідроксиоксалатів та гідроксидів. Показано, що утворення сполук  $A_5B_5O_{17}$  відбувається лише за двостадійним механізмом і включає стадію утворення та стадію розкладу або твердофазної взаємодії проміжних кристалічних продуктів, склад яких, як і послідовність їх фазових перетворень, визначаються хімічною природою осаджувача. Визначені способи формування п'ятишарової ШПС сполук  $A_5B_5O_{17}$  із проміжних кристалічних продуктів, а саме: заповнення катіонних вакансій і перебудова катіондефіцитної структури проміжної сполуки  $A_nB_{n-1}O_{3n}$  в п'ятишарову ШПС, “дорощування” перовскітом  $ABO_3$  п'ятого шару в чотирьохшарових сполуках  $A_4B_4O_{14}$  та упорядкування вакансій в структурі дефектного перовскіту  $A_{1-x}B_{1-x}O_3$  з її розбивкою на п'ятишарові перовскітоподібні блоки.
2. Встановлено послідовності формування із шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів п'ятишарових твердих розчинів в системах  $Ca_5TiNb_4O_{17} - Sr_5TiNb_4O_{17}$  та  $A^{II}La_4Ti_5O_{17} - La_5Ti_4FeO_{17}$  ( $A^{II} = Sr, Ca$ ). Показано, що механізм синтезу п'ятишарових твердих розчинів залежить від складу системи і може принципово відрізнитись від механізму синтезу вихідних сполук системи.
3. Досліджено умови ізоморфних заміщень атомів в п'ятишаровій структурі сполук  $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ ,  $A^{II}TiNb_4O_{17}$ ,  $Ln_5Ti_4FeO_{17}$  та встановлені границі існування п'ятишарових твердих розчинів в 56 системах типу  $A^{II}Ln_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ,  $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ ,  $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ ,  $Ca_{1-x}Sr_xLn_4Ti_5O_{17}$ ,  $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$ ). Встановлено існування безперервних рядів п'ятишарових твердих розчинів в системах  $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ ,  $Ca_{1-x}Sr_xLn_4Ti_5O_{17}$ ,  $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$ . Показано, що розміри областей обмежених п'ятишарових твердих розчинів в системах  $A^{II}Ln_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ,  $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$  визначаються лише геометричним фактором, не залежать від типу атомів  $Ln^I$  і обмежені сталими величинами середніх іонних радіусів атомів  $A$  - позиції.
4. Визначено необхідні кристалохімічні критерії реалізації п'ятишарових представників сімейства сполук і фаз типу  $A_5B_5O_{17}$ , які враховують геометричний

- фактор, а також характер (відносну іонність) хімічних зв'язків у кристалах і суттєво спрощують задачу направлено пошуку і синтезу нових п'ятишарових сполук і фаз типу  $A_5B_5O_{17}$ . Аналіз кристалохімічних особливостей п'ятишарових твердих розчинів  $A^{II}Ln_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ,  $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ,  $Ln = La, Pr, Nd$ ,  $Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$ ) показав наявність зв'язку між характером і ступенем деформації їх ШПС та місцезнаходженням границі її морфотропного переходу.
- Визначено структуру 12 п'ятишарових сполук та 6 фаз загального складу  $A_5B_5O_{17}$  ( $A = Ca, Sr, La, Pr, Nd$ ,  $B = Ti, Nb, Fe, Ga$ ). Встановлено закономірності локалізації атомів типу А та В у ШПС сполук типу  $A_5B_5O_{17}$  та з'ясовано фактори, які її визначають. Показано залежність характеру розподілу катіонів в А- і В – позиціях п'ятишарової ШПС від їх розмірів, заряду і величин іонності зв'язків А – О і В – О.
  - На прикладі фаз типу  $CaLa_{4-x}Ln_xTi_5O_{17}$  ( $Ln = Gd, Dy$ ) встановлено характер змін у п'ятишаровій ШПС при ізовалентному заміщенні атомів А-позиції. Показано, що входження в А-позицію ШПС менших за розмірами атомів призводить до збільшення довжин міжблочних відстаней - О - А - О -, збільшення напруженості (ступеня деформації поліедрів  $AO_n$ ) на міжблочних границях ШПС і, як наслідок, до порушення зв'язків між блоками і руйнації ШПС.
  - Показано можливість створення у п'ятишарових сполуках  $A_5B_5O_{17}$  стійкої залишкової поляризації. Одержана електретна кераміка на основі сполуки  $Ca_5TiNb_4O_{17}$ , яка за величиною потенціалу зовнішнього електричного поля ( $V_s$ ) та його стабільності у часі не поступається відомим і промисловим електретним матеріалам, а по стабільності  $V_s$  в умовах підвищеної вологості значно їх перевищує.
  - Встановлено наявність фотокаталітичної активності у п'ятишарових сполук  $CaLa_4Ti_5O_{17}$  та  $Ca_5TiNb_4O_{17}$  та показана принципова можливість використання зазначених сполук в якості фотокаталізаторів процесу фотолізу органічних забруднень води.
  - Результати дослідження люмінесцентних властивостей (спектри фотолюмінесценції, спектри збудження фотолюмінесценції) п'ятишарових перовскітоподібних сполук та фаз складу  $SrLa_{4-x}Pr_xTi_5O_{17}$  ( $x = 0 \div 4$ ) показали перспективність їх використання як люмінофорів червоного світіння.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Александров К.С., Безносовых Б.В. Перовскитоподобные кристаллы // Новосибирск. Наука. 1997. 215 с.
2. Sasaki S., Prewitt C.T., Bass J.D. Orthorhombic perovskite  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{CdTiO}_3$ : structure and space group // *A. Crystallographica C* – 1987. – V.43.-P. 1668-1674.
3. Ковба Л.М., Лыкова Л.Н., Герман М., Антипов Е.В. Оксиды с перовскитоподобной структурой // *Ж. общей химии*. - 1986. - Т. 56, № 5. - С. 1006 - 1014.
4. Исупов В.А. Некоторые проблемы кристаллохимии сегнетоэлектриков со слоистой перовскитоподобной структурой // *Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики*. – Калинин: Изд-во Калининского госуниверситета. - 1980. - С. 12 - 18.
5. Стефанович С.Ю., Захаров Н.А., Веневцев Ю.Н. Сегнетоэлектрики  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  со слоистой перовскитоподобной структурой. - М.: Изд-во НИИ технико-экономических исследований, 1978. - 52 с.
6. Никифорова Г.Е., Лазарев В.Б., Шаплыгин И.С. Висмутсодержащие оксидные высокотемпературные сверхпроводники // *Неорган. материалы*. - 1992. - Т. 28, № 3. - С. 453 - 471.
7. Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Дергунова Н.В. О связи температуры Кюри с кристаллохимическими характеристиками ионов, входящих в  $\text{Bi}$  - соединения // *Неорган. материалы*. - 1996. - Т. 32, № 4. - С. 474 - 481.
8. Курова Т.А., Александров В.Б. Кристаллическая структура  $\text{LaTaO}_4$  // *ДАН СССР*. - 1971. - Т. 201, № 5. - С. 1095 - 1098.
9. Santoro A., Marezio M., Roth R.S., Minor D. Neutron powder diffraction study of the structures of  $\text{CeTaO}_4$ ,  $\text{CeNbO}_4$  and  $\text{NdTaO}_4$  // *J. Sol. St. Chemistry* - 1980. - V.35. - P. 167 - 175.
10. Cava R.J., Roth R.S. The structure of  $\text{LaTaO}_4$  at  $300^\circ\text{C}$  by neutron powder profile analysis // *J. Sol. St. Chemistry*. - 1981. - V. 36, N 2. - P. 139 - 147.
11. Козьмин П.А., Захаров Н.А., Суражская М.Д. Кристаллическая структура  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  // *Неорган. материалы*. - 1997. - Т. 33, № 8. - С. 1004 - 1006.
12. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C. Structure cristalline du composé  $\text{Nd}_4\text{Ca}_2\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ , terme  $n = 6$  de la serie  $(\text{Nd}, \text{Ca})_n\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$  // *Acta Crystallogr.* - 1976. - V. B32, N 4. - P. 1115 - 1120.

13. Pasero D., Tilley R.J.D., Perovskite related phases in the  $\text{Sr}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$  -  $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  -  $\text{SrTiO}_3$  system // J. Sol. St. Chemistry. - 1998. - V. 135, N 2. - P. 260 - 268.
14. J. W. E. Mariathasan, W. Finger, R. M. Hazen // High-Pressure Behavior of  $\text{LaNbO}_4$  // Acta Cryst. 1985. B. – V. 41.-P. 179-184.
15. Титов Ю.А., Сыч А.М., Соколов А.Н., Капшук А.А., Ящук В.П. Полиморфизм  $\text{NdTaO}_4$  // Неорган. материалы. - 1997. - Т. 33, N 1. - С. 67 - 71.
16. Titov Y.A., Sych A.M., Sokolov A.N., Kapshuk A.A., Markiv V.Ya., Belyavina N.N. Crystal structure of  $\text{NdTaO}_4$  high – pressure modification // Journal of Alloys and Compounds. - 2000. - V.311, N 2. - P. 252 - 255.
17. Keve E.T., Skapski A.C. The crystal structure of triclinic  $\beta$  -  $\text{BiNbO}_4$  // J. Sol. St. Chemistry. - 1973. - V. 8. - P. 159 - 165.
18. Фирсов А.В., Буш А.А., Миркин А.Е., Веневцев Ю.Н. Выращивание и исследование монокристаллов в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  -  $\text{GeO}_2$  -  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) // Кристаллография. - 1985. - Т. 30, № 5. - С. 927 - 931.
19. Titov Y.A., Sych A.M., Markiv V.Ya., Belyavina N.M., Kapshuk A.A., Yashuk V.P., Slobodyanik M.S. Formation, condition of existence and peculiarities of  $\text{Sr}_2\text{LaTa}_3\text{O}_{11}$  slab perovskite-like structure // Journal of Alloys and Compounds. - 2002. - V. 337, N 1 - 2. - P. 89 - 93.
20. Bocquillon G., Queyroux F., Susse C., Collongues R. Transformation de phase sous pression du compose pyrochlore  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  // C. r. Acad. Sci. - 1971. - V. C272, N 7. - P. 572 - 575.
21. Carpy A., Amestoy P., Galy J. Systeme  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  –  $\text{NaNbO}_3$  synthese et etude radiocrystallographique de membres de la serie  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  ( $n = 4, 5, 6$ ) // C.r. Acad. Sci. - 1973. - V. C277, N 13. - P. 501 - 504.
22. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C. Etude du systeme  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  -  $\text{CaTiO}_3$ . Mise en evidence d'une serie nouvelle de composes de formule  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  // C.r. Acad. Sci. - 1973. - V. C277, N 13. - P. 505 - 506.
23. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C., Carpy A., Galy J. Phases multiples dans les systemes  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  -  $\text{NaNbO}_3$  et  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  -  $\text{CaTiO}_3$ : les series homologues de formule  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  // J. Sol. St. Chemistry. - 1974. - V. 11, N 4. - P. 272 - 284.

24. Герман М., Ковба Л.М., Штурм К. Рентгенографическое исследование фаз со слоистой перовскитоподобной структурой // Ж. неорганической химии. - 1984. - Т.29, N 9. - С. 2201 - 2205.
25. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C. Etude cristallographique des termes  $n = 4, 5, 6$  des series  $(La, Ca)_nTi_nO_{3n+2}$ ,  $(Nd, Ca)_nTi_nO_{3n+2}$  et  $Ca_n(Ti, Nb)_nO_{3n+2}$  // J. Sol. St. Chemistry. - 1979. - V.28, N 2. - P. 137 - 147.
26. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C. Mode de formation et stabilite des phases  $A_nB_nO_{3n+2}$  mises en evidence dans les systemes  $La_2Ti_2O_7 - CaTiO_3$ ,  $Nd_2Ti_2O_7 - CaTiO_3$  et  $Ca_2Nb_2O_7 - CaTiO_3$  // Mat. Res. Bull. - 1977. - V.12, N 9. - P. 915 - 922.
27. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C., Portier R., Fayard M. Etude par diffract et X et microscopie electronique des composes inedite de formule  $A_nB_nO_{3n+2}$  dans les systemes  $La_2Ti_2O_7 - CaTiO_3$ ,  $Nd_2Ti_2O_7 - CaTiO_3$  et  $Ca_2Nb_2O_7 - CaTiO_3$  // Mater. Res. Bull. - 1975. - V. 10, N 4. - P. 313 - 317.
28. Zuniga F.J., Darriet J.  $NaCa_4Nb_5O_{17}$ : a layered perovskite  $A_nB_nO_{3n+2}$  compound // Acta Crystallogr. - 2003. - C59. - P. i18 - i20.
29. Голубицький В.М., Приседський В.В., Грінченко О.І., Панько Г.Ф., Климов В.В. Сполуки з шаровою перовскітоподібною структурою в системі  $PbTiO_3 - La_2Ti_2O_7$  // Доповіді АН УРСР. Сер. В. - 1988, № 7, С. 37 - 40.
30. Исупов В.А., Смирнова Е.П., Исупова Е.Н., Зайцева Н.В., Шеменев Л.А., Павлова Н.Г., Чиканова М.К., Смоленский Г.А. Исследование физических свойств слоистых сегнетоэлектриков типа  $A_nB_nO_{3n+2}$  // Физ. тв. тела. - 1977. - Т. 19, № 3. - С. 933 - 935.
31. Исупов В.А., Смирнова Е.П., Исупова Е.Н., Зайцева Н.В., Пикуш Л.Г., Смоленский Г.А.  $Sr_6Ti_2Nb_4O_{20}$  – представитель нового класса слоистых сегнетоэлектриков // Физ. тв. тела. - 1976. - Т. 18, № 5. - С. 1440 - 1442.
32. Portier R., Carpy A., Fayard M., Galy J. Perovskite – like compounds  $ABO_{3+x}$  ( $0,44 \leq x < 0,5$ ). Electron microscopy survey on the  $(Na, Ca)_nNb_nO_{3n+2}$  ( $4 < n \leq 6$ ) homologous series. - Phys. St. Sol. (a). - 1975, V. 30, N 2. - P. 683 - 697.
33. Conolly E., Sloan J., Tilley J.D. Perovskite related phases in the  $Nd_4Ti_4O_{14} - NdTiO_3$  systems // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. - 1996. - V. 33, N 4. - P. 371 - 383.
34. Portier R., Fyaro M. Structures a longues periodes dous des composes du type perovskite. - J. Microsc. et spectrosc. Electron. - 1977. - V. 2, N 5, P. 481 - 493.

35. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C., Portier R. Phases  $A_nB_nO_{3n+2}$  des systems  $La_2Ti_2O_7$  -  $CaTiO_3$ ,  $Nd_2Ti_2O_7$  -  $CaTiO_3$  et  $Ca_2Nb_2O_7$  -  $CaTiO_3$ . II. Nonvelles caracteris tiques cristallgraphiques et interpretation du maclage revele par microscopie electronique. - J. Sol. St. Chemistry. - 1981. - V. 38, N 1. - P. 74 - 81.
36. Титов Ю.А., Сыч А.М., Капшук А.А., Ящук В.П. Синтез и исследование  $Ln_3Ti_2TaO_{11}$  с гетероблочной слоистой перовскитоподобной структурой // Неорган. материалы. - 2001. - Т. 37, N 3. - С. 363 - 366.
37. Титов Ю.А., Сыч А.М., Капшук А.А., Ящук В.П., Маркив В.Я., Белявина Н.Н. Гетероблочная перовскитоподобная структура  $La_3Ti_2TaO_{11}$  // Доповіді НАН України. - 2000. - N 9. - С. 148 - 152.
38. Тітов Ю.О. Синтез, будова і властивості шаруватих перовскітоподібних сполук та фаз типу  $A_nB_nO_{3n+2}$ : Дис... докт. хим. наук: 02.00.01. - Київ, 2003. – 282 с.
39. Ishizawa N., Marumo F., Iwai S., Kimura M., Kawamura T. High-temperature modification of  $La_2Ti_2O_7$  // Acta Crystallogr. - 1982. - V. B38, N 2. - P. 368 - 372.
40. Tanaka M., Seku H., Ohi K. Structural study of  $La_2Ti_2O_7$  by convergent – beam electron diffraction and electron microscopy // Japan J. Appl. Phys. - 1985. - V. 24, N 2. - P. 814 - 816.
41. Федоров Н.Ф., Мельникова О.В., Смородина Т.П. Синтез и исследование метанниобатов редкоземельных элементов. - Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1977, т. 13, с. 146-148.
42. Панова Т.Н., Година Н.А., Келер Э.К. Ниобаты лантана, празеодима и самария с общей формулой  $Ln_3NbO_7$  - Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1973, т. 9, с. 628-631.
43. Мурашов В.А., Евдокимов А.А., Фролов А.М., Трунов В.К. Выращивание и некоторые свойства кристаллов  $LaNb_5O_{14}$ . - В кн.: VI Межаунар. конф. по росту кристаллов: Тез. докл. М., 1980, с. 114.
44. Stubican Y.S. High-temperature transitions in rare-earth niobates and tantalates, - J. Amer. Ceram. Soc., 1964, vol. 47, p. 55-58.
45. Касимов Г.Г., Еловских ЕМ., Зуев М.Г. и др. Ниобаты лантана и неодима со структурой веберита. - Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1976, т. 12, с. 1600-1603.

46. Сыч А.М., Максакова Р.В., Коваленко Е.В. Особенности образования ниобатов и танталатов РЗЭ состава  $\text{Ln}_3\text{BO}_7$  из аморфных систем совместно осажденных гидроксидов. - Журн. неорган. химии, 1984, т. 29, с. 1155-1159.
47. Гундобин Н.В., Петров К.Н., Плоткин С.С. Колебательные спектры и строение ниобатов и танталов типа  $\text{Ln}_3\text{MO}_7$ . - Журн. неорган. химии, 1977, т. 22, с. 2973-2977.
48. Brixner L.H., Whitney J.F., Zumstey F.C., Jones G.A. Ferroelasticity in the  $\text{LnNbO}_4$ -type rare-earth niobates. - Mat. Res. Bull., 1977, vol. 12, p. 17-24.
49. Rooksby H.P., White E.A.D. The structures of 1:1 compounds of rare earth oxide with niobia and tantalum. - Acta crystallogr., 1963, vol. 16, p. 888-890.
50. Касимов Г.Г., Смирнов С.В., Вовкотруб Э.Г., Розанов И.Г. Дериватографическое исследование синтеза ниобата и танталата церия. - В кн.: Синтез и свойства соединений редких элементов IV-VI групп. - Свердловск: УНЦ АН СССР, 1975. с. 58-61.
51. Глушкова В.Б., Панова Т.Н., Келер Э.К., Федоров Н.Ф. Термодинамика реакций в твердых фазах между окислами РЗЭ и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . - Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1976, т. 12, с. 1596-1599.
52. Крылов Е.И., Сонатина В.Н., Штольц А.К. Синтез и свойства ортониобатов редкоземельных элементов. - Журн. неорган. химии, 1961, т. 6, с. 1135-1137.
53. Савельева М.В., Плоткин С.С., Шахно И.В., Плющев В.Е. Изучение кинетики образования ортониобата и ортотанталата иттрия при высокотемпературном синтезе. - Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1968, т. 4, с. 2141-2145.
54. Година Н.А., Панова Т.Н., Келер Э.К. Условия образования ортониобатов лантана, празеодима и неодима. - Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1969, т. 5, с. 1974-1977.
55. Голуб А.М., Максакова Р.В., Роженко С.П., Савощенко В.С. Ниобаты иттрия. - Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1972, т. 8, с. 1954-1957.
56. Peshev P.O., Bliznakov G.M., Ivanov M.S. On a new method for the preparation of ortonibates and orthotantalates of rare-earth metals. - Докл. Болг. АН, 1973, т. 26, с. 891-893.
57. MacChesney J.B., Sauer H.A. The system  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ ; phase equilibria and electrical properties. - J. Amer. Ceram. Soc., 1962, v. 45, № 9, p. 416 - 422.



58. Brixner L.H Preparation and properties of the  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  type rare earth titanates. – Inorg Chem., 1963, V.3, № 7, p. 1065 – 1067.
59. Takahashi M., Hanamatsu S., Kiaura M. The growth of ferroelectric single crystal  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  by means of the floating zone technique, - J. Crystal Growth, 1972, v. 13/14, p. 681-685.
60. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И. Высокая диэлектрическая проницаемость ниобатов и танталатов двухвалентных металлов, - Докл. АН СССР, 1956, т. 108, то г, с. 232-235.
61. Исмаилзаде И.Г. Рентгенографическое исследование структуры ме-татанталатов стронция, свинца и бария и систем  $(\text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_6$   $(\text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr})\text{Nb}_2\text{O}_6$ . - Кристаллография, 1959, т. 4, № 5, с. 658-662.
62. Roth R.S. Pyrochlore-type compounds containing double oxides of trivalent and tetravalent ions. - J. Res. Nat. Bur. Stand. 1956, v. 56, N 1, p. 17-25.
63. Knop O., Brisse F. Pyrochlores V. Thermoanalytic, X- ray, neutron, infrared and dielectric studies of  $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  tita-nates. - Canad. J. Chem., 1969, v. 47, N 6, p. 971-990.
64. McCarthy G.J., White W.B., Roy R. Samarium titanates, strontium samarium titanates and -the question of the existence of divalent samarium in oxides. - Inorg. Chem., 1969, v. 8, N 6, p. 1236-1239.
65. Kestigan M., Ward R. The preparation of lanthanum titanium oxide,  $\text{LaTiO}_3$ . - J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 6027.
66. Исупов В.А. Диэлектрическая проницаемость ниобатов и танталатов двухвалентных металлов // Изв. АН СССР. Сер. физ. - 1957. - Т.- 21, № 3. - С. 402 - 410.
67. Исмаилзаде И.Г. Кристаллическая структура ниобатов и танталатов двухвалентных металлов и их твердых растворов, - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1958, т. 22, № 12, с. 1485-1487.
68. Федоров Н.Ф., Мельникова О.В., Смородина Т.П. Исследование взаимодействия ниобатов кальция и эрбия. - Ж. неорган. химии, 1978, т. 25, № 5, с. 1340-1343.
69. Федоров Н.Ф., Мельникова О.В., Смородина Т.П. Физико-химическое исследование высокотемпературного взаимодействия  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  с  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ . - Изв. Вузов. Сер. Химия и хим. технол., 1978, т. 21, № 5, с. 633-636.
70. Щербакова Л.Г., Суханова Г.Е., Ляшенко Л.П., Папуцкий Ю.Н. Механизм образования титанатов РЗЭ при различных способах синтеза . - В Сб.: XI

- Менделеевск. съезд по общ. и прикл. химии: Реф. докл. и сообщ., № 9.: Наука, 1975, с. 152.
71. Metlin Y.G., Tretyakov Y.D. Chemical routes for preparation of oxide high-temperature superconducting powders and precursors for superconductive ceramics coating and composites. // J. Mater. Chem. 1994. V. 4. № 11. P. 1659-1663.
  72. A.A. Burukhin, B.R. Churagulov, N.N. Oleinikov et al. Synthesis of Nanosized Ferrite Powders from Hydrothermal and Supercritical Solutions // Russ. J. Inorg. Chem. 2001. V. 46. № 5. P. 646-651.
  73. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K., Mannhart J. // Progress in Solid State Chemistry. - 2001. - 29, N 1. - P. 1 - 70.
  74. Titov Y.A., Sych A.M., Kapshuk A.A. // Inorganic Materials. - 1998. - 34, N 5. - P. 496 - 498.
  75. Сыч А.М., Новик Т.В. // Ж. неорганической химии. - 1977. - 22, № 1. - С. 68 - 74.
  76. Milanova M.M., Kakihana M., Arima M., Vashima M., Yoshimura M. // J. Alloys and Compounds. - 1996. - 242, N 1-2. - P. 6 - 10.
  77. Nam H.D., Park I.H., Song Y.J., Desu S.B. // Ferroelectrics. - 1996. - 186, N 1 - 4. - P. 137 - 140.
  78. Prasadarao A.V., Selvara J-U., Komarneni S. // J. of Materials Research. - 1995. - 10, N 3. - P. 704 - 707.
  79. Prasadarao A.V., Selvara J-U., Komarneni S., Bhalla A.S. // J. of Materials Research. - 1992. - 7, N 10. - P. 2859 - 2863.
  80. Prasadarao A.V., Selvara J-U., Komarneni S., Bhalla A.S. // J. Amer. Ceram. Soc. - 1992. - 75, N 10. - P. 2697 - 2701.
  81. Титов Ю.А., Слободяник Н.С. // Теорет. и эксперим. химия. - 2003. - 39, № 6. - С. 357 - 361.
  82. Титов Ю.А., Сыч А.М., Капшук А.А. Область температурной стабильности ромбической модификации  $\text{LaTaO}_4$  // Неорганические материалы. - 1998. - Т. 34, N 5. - С. 608 - 610.
  83. Сыч А.М., Максакова Р.В., Коваленко Е.Н. Особенности образования ниобатов и танталатов РЗЭ состава  $\text{Ln}_3\text{BO}_7$  из аморфных систем совместноосажденных гидроксидов // Ж. неорганической химии. - 1984. - Т. 29, № 5, С. 1155 - 1159.

84. Титов Ю.А. Особенности получения  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{TaO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) при термообработке совместноосажденных гидроксидов // Доповіді НАН України. - 1999. - N 11. - С. 140 - 144.
85. Титов Ю.А. Фазообразование в системе  $\text{LaTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) при химическом методе синтеза // Доповіді НАН України. - 2000, № 6. - С. 164 – 169.
86. Иванова Л.А., Гармаш В.М., Веневцев Ю.Н. Новое антисегнетоэлектрическое семейство фергюсонита // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. - 1975. - Т. 39, № 5. - С. 1099 – 1102.
87. Иванова Л.А., Веневцев Ю.Н. Сегнетоэлектрические, антисегнетоэлектрические и родственные соединения. - М: НИИТЭХИМ, 1983. - 64 с.
88. Titov Y.A., Sych A.M., Markiv V.Ya., Belyavina N.N., Kapshuk A.A., Yaschuk V.P. Synthesis, structure and ferroelectric properties of heteroblock slab phases in  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  -  $\text{LaTaO}_4$  system // Journal of Alloys and Compounds. - 2001. - V. 316, N 1-2. - P. 309 - 315.
89. Титов Ю.А., Сыч А.М., Соколов А.Н. Кристаллохимический критерий реализации полиморфного превращения пироклор  $\rightarrow$  слоистая перовскитоподобная структура в условиях высокого давления // Синтез спекание и свойства сверхтвердых материалов.- Киев: ИСМ НАН Украины. Сер. Материаловедение, 2000. - С. 145 - 149.
90. Bondarenko T.N., Uvarov V.N., Borisenko S.V., Teterin Yu.A., Dzeganovski V.P., Sych A.M., Titov Y.A. Phase transformation in oxides  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  and their electronic structure // Journal of Korean Physical Society. - 1998. - V.32, N 2. - P. 65 - 67.
91. Бондаренко Т.Н., Козинкин А.В., Север О.В., Дзегановский В.П., Сыч А.М., Титов Ю.А. Рентгеновские спектры фазы высокого давления  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  // Воздействие высоких давлений на вещество.- Киев: ИПМ НАН Украины, 1995. - С. 151 - 157.
92. Сыч А.М., Титов Ю.А., Бондаренко Т.Н., Мельник В.М. Фазовые соотношения в  $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  при высоких давлениях // Неорган. материалы. - 1994. - Т. 30, N 6. - С. 838 - 840.
93. Сыч А.М., Стефанович С.Ю., Титов Ю.А., Бондаренко Т.Н., Мельник В.М. Фаза  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , полученная при высоких давлениях и ее сегнетоэлектрические свойства // Неорган. материалы. - 1991. - Т. 27, N 12. - С. 2597 - 2599.

- 94.Бондаренко Т.Н., Синельниченко А.К., Дзегановский В.П., Мельник В.М., Зайцева З.А., Сыч А.М., Титов Ю.А. Рентгеноэлектронные спектры фазы высокого давления  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  // Влияние высоких давлений на свойства материалов.- Киев: ИПМ АН УССР, 1990. - С. 54 - 58.
- 95.Бондаренко Т.Н., Синельниченко А.К., Мельник В.М., Дзегановский В.П., Сыч А.М., Титов Ю.А. Особенности электронного строения фазы высокого давления  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  со слоистой перовскитоподобной структурой // Обработка материалов при высоких давлениях. – Киев: ИПМ АН УССР, 1987. - С. 68 - 71.
- 96.Gasperin M. Ditanate de lanthane // Acta Crystallogr. - 1975. - V. B31, N 8. - P. 2129 - 2130.
- 97.Conolly E., Sloan J., Tilley J.D. Perovskite related phases in the  $\text{Nd}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  -  $\text{NdTiO}_3$  systems // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. - 1996. - V. 33, N 4. - P. 371 - 383.
- 98.A.M. Sych, R.V. Maksakova, I.R. Didyh, Y.A. Titov, Zh. Neorg. Khim. – 1988. - V. 33. – P. 1819.
- 99.Hervieu M, Studer F, Raveau B. J. Solid State Chem. 1977.- V. 22. – P. 273.
100. Lichtenberg F, Widmer D, Bednorz JG, Williams T, Reller A. Z. Phys. B 1991.- V. 82. – P. 211.
101. Lichtenberg F, Williams T, Reller A, Widmer D, Bednorz JG. Z. Phys. B 1991.- V. 84. – P. 369.
102. Connolly E, Sloan J, Tilley RJD. Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1996.- V. 33. – P. 371.
103. Becker O. Dissertation, Universita't Augsburg (2000).
104. Bowden ME, Jefferson DA, Brown IWM. J. Solid State Chem. 1995- V. 88. – P. 117.
105. Sloan J, Tilley RJD. Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1994 - V. 31. – P. 673.
106. Pasero D, Tilley RJD. J. Solid State Chem. 1997 - V. 135. – P. 260.
107. A.R.Drews, W.Wong-Ng, R.S.Roth, T.A.Vanderah, Mat. Res. Bull. 31 (1996) 153.
108. H.W.Schmalle, T.Williams, A.Reller, F.Lichtenberg, D.Widmer, J.G.Bednorz, Acta Crystallogr. C51 (1995) 1243.
109. S.C.Abrahams, H.W.Schmalle, T.Williams, A.Reller, F.Lichtenberg, D.Widmer, J.C.Bednorz, R.Spreiter, C.Bosshard, P.Gunter, Acta Crystallogr. B54 (1998) 399.
110. Трунов В.К., Кинжибало Л.Н. Твердые растворы в системах  $\text{LaTaO}_4$  –  $\text{LnTaO}_4$  (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb) // ДАН СССР. – 1982. – Т. 263, № 1. – С. 104 – 106.

111. Захаров Н.А., Кустов Е.Ф., Лощенов В.Б., Силичев О.О., Стефанович С.Ю., Дмитриев В.Г., Веневцев Ю.Н. Нелинейные и спектрально-люминесцентные характеристики кристаллов  $A_2B_2O_7$  с псев-доперовскитной структурой.- Изв. АН СССР. Сер. физ., 1978, т. 42, К 12, с. 2534-2538.
112. Nanamatsu S., Kinrura M., Kawamura T. Crystallographic and dielectric properties of ferroelectric  $A_2B_2O_7$  ( $A = Sr, B = Nb, Ta$ ) crystals and their solid solutions,- J. Phys. Soc. Japan, 1975, v. 38, N 3, p. 817-824.
113. Sato K., Adachi Gin-Ya, Shiokawa J. Some studies on the solid solutions in the systems  $Sr_2Nb_2O_7 - Eu_2Nb_2O_7$  and  $Sr_2Ta_2O_7 - Eu_2Ta_2O_7$ . - J.Solt state Chem., 1978, v. 24, № 2, p. 169-174.
114. Захаров Н.А., Стефанович С.Ю., Крикоров В.С., Кустов Е.Ф. Получение кристаллов и исследования генерации второй гармоники в ряду соединений состава  $A_2B_2O_7$ . – Письма ЖТФ, 1978, т. 4, с. 636 – 639.
115. Сыч А.М., Титов Ю.А., Недилько С.А. Синтез и исследование соединений со слоистой перовскитоподобной структурой // Ж. неорган. химии. - 1980. - Т. 25, N 8. - С. 2056 - 2061.
116. Сыч А.М., Титов Ю.А. Природа фаз  $A^{II}LnTiB^VO_7$  ( $A = Ca, Sr; Ln = La - Nd; B^V = Nb, Ta$ ) со слоистой перовскитоподобной структурой // Вестник КГУ. Сер. Химия. - 1984. - № 25. - С. 25 - 28.
117. Титов Ю.А., Сыч А.М., Саливон Г.И. Исследование условий изоморфного гетеровалентного замещения атомов титана в дититанате лантана  $La_2Ti_2O_7$  // Ж. неорган. химии. - 1982. - Т.27, № 6. - С. 1374 - 1376.
118. Сыч А.М., Титов Ю.А. Область существования фаз со слоистой перовскитоподобной структурой состава  $A_2B_2O_7$  // Ж. неорган. химии. - 1982. - Т. 27, № 6. - С. 1551 - 1554.
119. Сыч А.М., Титов Ю.А. Синтез новых слоистых перовскитоподобных соединений состава  $Ln_4Ti_2B^{III}B^VO_{14}$  ( $Ln=La-Nd; B^{III}=Cr, Ga, Fe, Sc; B^V=Nb, Ta$ ) // Ж. Неорган. Химии. – 1981. - Т. 26, № 4, С. 871 – 876.
120. Лопатин С.С., Беляев И.Н. Четверные оксиды  $(Ca_xM_{1-x})_2(Ti_{1-x}Nb_x)_2O_7$  с пироклорной и слоистой перовскитоподобной структурами // Ж. неорган. химии. - 1984. - Т. 29, № 10. - С. 2636 - 2641.

121. Лопатин С.С., Аверьянова Л.Н., Беляев И.Н. Влияние ионных радиусов и электроотрицательностей атомов на тип кристаллической структуры соединений состава  $A_2B_2O_7$  // Ж. неорганической химии. - 1985. - Т. 30, № 4. - С. 867 - 872.
122. Сыч А.М., Титов Ю.А., Недилько Л.Ф., Танирбергенов Б., Байиметов К., Андреева С.Г. Изучение условий изовалентного замещения атомов РЗЭ в сегнетоэлектриках  $Ln_2Ti_2O_7$  со слоистой перовскитоподобной структурой // Журн. неорганической химии. - 1987. - Т. 32, N 11. - С. 2625 - 2628.
123. Сыч А.М., Недилько Л.Ф., Надирова Б., Титов Ю.А., Танирбергенов Б., Оксидные фазы  $(Pr_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$  с пироклорной и слоистой перовскитоподобной структурой // Вестник КГУ. Сер. Химия. - 1988. - вып. 29. - С. 67 - 71.
124. Сыч А.М., Недилько Л.Ф., Титов Ю.А. Особенности фазообразования в системах  $La_2Ti_2O_7$  (перовскитоподобная структура) –  $Ln_2Ti_2O_7$  (пироклор) // Укр. хим. журнал. - 1988. - Т. 54, N 10. - С. 1024 - 1027.
125. Сыч А.М., Недилько Л.Ф., Титов Ю.А. Область существования фаз  $A_2B_2O_7$  со слоистой перовскитоподобной структурой в сечении  $Pr_2Ti_2O_7 - Ln_2Ti_2O_7$  // Укр. хим. журнал. - 1988. - Т. 54, N 8. - С. 805 - 809.
126. Титов Ю.А. Синтез и исследование свойств оксидных сегнетоэлектриков со слоистой перовскитоподобной структурой: Дис... канд. хим. наук: 02.00.01. - Киев, 1983. - 202 с.
127. Агафонов В.Н., Давыдов В.А., Поротников Н.В., Петров К.И. Исследование структуры соединений  $Ln_2Ti_2O_7$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ) и фазы высокого давления  $Sm_2Ti_2O_7$  методами колебательной спектроскопии // Ж. неорганической химии. - 1979. - Т. 24, № 6. - С. 1473 - 1477.
128. Сыч А.М., Титов Ю.А., Максакова Р.В. Область фаз со слоистой перовскитоподобной структурой в системе  $La_2Ti_2O_7 - LaNbO_4 - LaGaO_3$  // Укр. хим. журнал. - 1989. - Т. 55, N 6. - С. 563 - 566.
129. K. Domen, A.Kudo, T.Onishi, J. Catal. 1986.- V. 102.- P. 92.
130. K. Domen, A.Kudo, T.Onishi, N. Kosugi, H. Kuroda, J. Phys. Chem. 1986. – V. 90. – P. 292.
131. Dong Won Hwang, Hyun Gyu Kim, Jindo Kim, Kyung Yong Cha, Young Gul Kim, and Jae Sung Lee J. Catal. 2000.- V. 193.- P. 40-48.
132. Sayama, K., Arakawa, H., and Domen, K., Catal. Today 1996. – V. 28.-P. 175.

133. Inoue, Y., Asai, Y., and Sato, K., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1994. – V. 90.- 797.
134. Yu-Wei Tai, Jeng-Shiou Chen, Chieh-Chao Yang, Ben-Zu Wan. Preparation of nano-gold on  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  for producing hydrogen from photo-catalytic water splitting // Catal. Today 2007. – V. 97.-P. 95-101.
135. Jindo Kim, Dong Won Hwang, Hyun Gyu Kim, Sang Won Bae, Sang Min Ji, Jae Sung Lee. Nickel-loaded  $La_2Ti_2O_7$  as bifunctional photocatalyst // Chem. Commun., 2002., – P. 2488–2489.
136. Hideki Kato, Akihiko Kudo. Energy structure and photocatalytic activity for water splitting of  $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$  solid solution // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2001 . – V. 145. –P. 129–133.
137. Hyun G. Kim, Dong W. Hwang, Jindo Kim, Young G. Kim and Jae S. Lee. Highly donor-doped (110) layered perovskite materials as novel photocatalysts for overall water splitting // Chem. Commun., 1999., – P. 1077–1078.
138. S. Itoh, H. Toki, K. Tamura, F. Kataoka. New Red-Emitting Phosphor  $SrTiO_3:Pr^{3+}$  for Low Voltage Electron Excitation // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. – V. 38. – P. 6387 - 6391.
139. W.F. Zhang, Z. Yin, M.S. Zhang, Z.I. Du and W. C. Chen. Roles of defects and grain sizes in photoluminescence of nanocrystalline  $SrTiO_3$  // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. – V. 11. – P. 5655 – 5660.
140. Weiyi Jia, Iris Revira, Angelika Perez, Dongdong Jia and W.M. Yen. Enhancement of UV Excitation of the RED phosphor  $Pr^{3+}$  doped  $CaTiO_3$ . WWW. electrochem. org/dl/ma/1194.
141. P. Bautinaud, E. Pinel, M. Dubois, A.P. Vink, R. Mahiou. UV-to-red relaxation pathways in  $CaTiO_3:Pr^{3+}$  // J. Lumin. 2005. – V. 111. – P. 69 – 80.
142. J.K.Park, C.H.Kim, K.J.Choi, H.D. Park. Photoluminescence behavior of  $Al^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  doped perovskite  $La_{2/3}TiO_3$  // J.Mater. Res., 2001. –V. 16 No. 9. – P. 2568-2571.
143. Сыч А.М., Максакова Р.В., Дидух И.Р., Титов Ю.А. Оксидные фазы  $A_5B_5O_{17}$  со слоистой перовскитоподобной структурой // Ж. неорган. химии. - 1988. - Т. 33, N 7. - С. 1819 - 1823.
144. Сыч А.М., Нестеренко П.С., Титов Ю.А. Электретный эффект в оксидной керамике  $La_4Ti_{4-x}(Sc,Nb)_xO_{14}$  со слоистой перовскитоподобной структурой // Неорган. материалы. - 1992. - Т. 28, N 3. - С. 660 - 664.

145. Сыч А.М., Кузьмин Р.Н., Титов Ю.А. Остаточная поляризация в сегнетоэлектрике  $\text{La}_4\text{Ti}_3(\text{Sc,Nb})\text{O}_{14}$  со слоистой перовскитоподобной структурой // Неорган. материалы. - 1999. - Т. 35, N 7. - С. 885 - 888.
146. А.с. 1266374 СССР, МКИ Н 01g 7/02. Керамический материал для изготовления электретов / А.М.Сыч, П.С.Нестеренко, Ю.А.Титов, Р.Я.Евсеева (СССР). - № 3852006; Заявлено 24.01.1985.
147. А.с. 1734127 СССР, МКИ Н 01g 7/02. Керамический материал / А.М.Сыч, П.С.Нестеренко, Ю.А.Титов (СССР). - № 4832835; Заявлено 31.05.1990; Оpubл. 15.05.1992, Бюл. № 18.
148. Тітов Ю.О. Синтез, будова і властивості шаруватих перовскітоподібних сполук та фаз типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ : Дис... докт. хим. наук: 02.00.01. - Київ, 2003. – 282 с.
149. Сыч А.М., Голуб А.М. Ниобаты и танталаты трехвалентных элементов // Успехи химии. - 1977. - Т. 46, № 3. - С. 417 - 444.
150. Щербакова Л.Г., Мамсурова Л.Г., Суханова Г.Е. Титанаты редкоземельных элементов // Успехи химии. - 1979. - Т. 48, № 3. - С. 423 - 447.
151. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. - М.: Металлургия, 1986. - 480 с.
152. Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. - М.: Наука, 1985. - 261 с.
153. Грабой И.Э., Кауль А.Р., Метлин Ю.Г. Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников // Итоги науки и техники, серия Химия твердого тела. - 1988. - Т. 6. - С. 3 - 142.
154. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. - М.: Химия, 1970. - 360 с.
155. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. - М.: Химия, 1978. - 432 с.
156. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. - М.: Химия, 1965. - 976 с.
157. Лимарь Т.Ф., Уварова К.А., Булачева А.Ф. О получении  $\text{SrTiO}_3$  методом совместного осаждения // Ж. ВХО им. Д.И.Менделеева. - 1965. - Т. 10, № 3. - С. 350.
158. ллл



159. Берка А., Вултерин Я., Зыка Я. Новые редокс-методы в аналитической химии. - М.: Химия, 1968. - 318 с.
160. Жаровський Ф.Г., Пилипенко А.Т., П'ятницький І.В. Аналітична хімія. - 1969, Київ.: Вища школа. - 560 с.
161. Способ получения титаната кальция: А.с. 353525 СССР, МКИ С 01 g 23/00. / Т.Ф. Лимарь, Н.Г. Чередниченко, Н.Г. Кисель, А.И. Савоськина (СССР). - № 1610530/23-26; Заявлено 12.01.71; Опубл. 1974, Бюл. № 33.
162. G.S.Oleinic, I.A.Petrusha, N.V.Danilenko, A.V.Kotko, S.A.Shevchenko, Crystal-oriented mechanism of dynamic recrystallization unclean in cubic boron nitride // Diamond and Related Materials, 1998. - V. 7. - P. 1684 - 1692.
163. Марків В.Я., Беявіна Н.М., Олійник Л.В. Автоматизована система збирання, обробки та інтерпретації рентгендифрактометричних даних: Звіт про НДР/ Київський держуніверситет; № ДР 0193U044492. - Київ, 1993. - 25 с.
164. Серых В.П. Структурный анализ порошка в программах и алгоритмах. Сборник программ: Ротапринт / ХФТИ.- Харьков.: 1980. - 112 с.
165. Печарский В.К., Аксельруд Л.Г., Завалий П.Ю. О методе учета влияния преимущественной ориентации (текстуры) в порошковом образце при исследовании атомной структуры вещества // Кристаллография. - 1987. - Т.32, № 4. - С.874 - 877.
166. Печарский В.К., Завалий П.Ю., Аксельруд Л.Г. Комплекс программ структурного анализа для УВК СМ – 4 // Вестник Львовск. ун-та. - 1984. - вып. 25. - С. 9 -11.
167. Леонов А.П., Стефанович С.Ю., Веневцев Ю.Н. Развитие методов ГВГ для выявления и изучения нецентросимметричных фаз на поликристаллических образцах // Получение и применение сегнетоматериалов в народном хозяйстве. - М.: Изд-во МДНТП. - 1984. - С. 21 - 26.
168. Веневцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. - М.: Химия, 1985. – 256 с.
169. Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Гавриленко О.Н., Янчевский О.З., Хоменко Б.С. Фазовые превращения при термообработке системы  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$  // Укр. хім. журнал. - 2000. - Т. 66, № 9. - С. 36 - 40.
170. Teneze N., Mercurio D., Trolliard G., Champarnaudmesjard J.C. // Zeitschrift fur Kristallographie - New Crystal Structures. - 2000. - 215, N 1. - P. 11 - 12.

171. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. - М.: Атомиздат, 1972.
172. Сыч А.М., Билык Д.Н., Кленус В.Г., Новик Т.В. // Ж. неорган. химии. - 1976. - 21, № 12. - С. 3220 - 3225.
173. Ненашева Е.А., Ротенберг В.А., Гиндин Е.И., Прохвятилов В.Г. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. - 1979. - 15, № 10. - С. 1890 - 1892.
174. Пивоварова А.П., Страхов В.И., Салтыкова В.А. // Неорган. материалы. - 1999. - 35, № 8. - С. 953 - 955.
175. Леонов А.И., Пирютко М.М., Келер Э.К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1966. - № 5. - С. 787 - 792.
176. Titov Y.A., Slobodyanik N.S. // Theoret. and Experim. Chemistry. - 2003. - 39, № 6. - С. 369 - 373.
177. Чалый В.П. Гидроксиды металлов. - Киев: Наукова думка, 1972.
178. Jesus Canales-Vazquez, John T.S. Irvine, and Wuzong Zhou, Synthesis and characterization of  $n = 5, 6$  members of the  $\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$  series with layered structure based upon perovskite // Journal of Solid State Chemistry. - 2004. - 177. P. 2039 - 2043.
179. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halcogenides // Acta Crystallogr. - 1976. - V. A32, N 5. - P. 751 - 767.
180. Titov Y.A., Sych A.M., Sokolov A.N., Markiv V.Ya., Belyavina N.N., Kapshuk A.A. Crystal structure of the high – pressure modification of  $\text{LaNbO}_4$  // High Pressure Research. - 2001. - V. 21. - P. 175 - 181.
181. Титов Ю.А., Сыч А.М., Соколов А.Н., Капшук А.А., Ящук В.П. Фаза высокого давления  $\text{LaNbO}_4$  // Неорган. материалы. - 2000. - Т. 36, N 6. - С. 754 - 757.
182. Бацанов С.С. Система электроотрицательностей и эффективные заряды атомов для кристаллических соединений // Ж. неорган. химии. - 1975. - Т. 20, № 10. - С. 2595 - 2600.
183. Armstrong R.A., Newnham R.E. Bismuth titanate solid solution // Mat. Res. Bull. - 1972. - 7, N 10. - P. 1025 - 1034.
184. Scheunemann K., Müller-Buschbaum Hk. Zur kristallstruktur von  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  // J. Inorg. Nucl. Chem. - 1975. - 37, N 9. - P. 1879 - 1881. (32)

185. Сыч А.М., Новик Т.В., Еременко Л.А., Кушков В.Д. Механизм образования метаниобатов РЗЭ из совместноосажденных гидроксидов // Укр. хим. журнал. - 1978. - Т. 44, № 8. - С. 794 - 798.
186. Титов Ю.А., Сыч А.М., Мельник В.М., Бондаренко Т.Н. Полиморфизм  $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  // Ж. неорганич. химии. - 1985. - 30, № 9. - С. 2433 - 2435.
187. Тітов Ю.О., Сич А.М., Марків В.Я., Белявіна Н.М., Капшук А.О., Слободяник М.С., Особливості локалізації гетероатомів Fe, Nb в шаруватій структурі сегнетоелектрика  $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  // Доповіді НАН України. - 2002. - № 4. - С. 162 - 166.
188. Тітов Ю.О., Сич А.М., Марків В.Я., Белявіна Н.М., Капшук А.О., Слободяник М.С. Шарувата перовскітоподібна структура фаз  $\text{La}_4\text{Ti}_{4-x}\text{Ga}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{14}$  // Доповіді НАН України. - 2001. - № 9. - С. 147 - 150.
189. Титов Ю.А., Леонов А.П., Сыч А.М., Стефанович С.Ю., Лашнева В.В., Веневцев Ю.Н. Некоторые оптические и электрофизические свойства сложнозамещенных фаз на основе слоистых перовскитоподобных сегнетоэлектриков  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  // Изв. АН СССР, сер. Неорганич. материалы. - 1985. - 21, № 10. - С. 1739 - 1743.
190. Губкин А.Н. Электреты. Электретный эффект в твердых диэлектриках. - М.: Наука, 1978. - 192 с.
191. Сесслер Г. Проблемы прикладной физики. Электреты. - М.: Мир, 1983. - 486 с.
192. Gross B. Experiments on electrets // Phys. Rev. - 1944. - V.66. - P. 26 - 28.
193. Gross B. On permanent charges in solid dielectrics. II. Surface charges and transient currents in carnauba wax // Chem. Phys. - 1949. - V. 12. - P. 866 - 872.
194. Богородицкий Н.П., Тапрова Д.А., Сорокин В.С. Роль свободных носителей заряда в образовании электретного состояния в поликристаллических диэлектриках. - Физ. тв. тела. - 1964. - Т. 6. - С. 2301 - 2306.
195. Сыч А.М. Кристаллохимические особенности электретного состояния в неорганических диэлектриках // Укр. хим. журнал. - 1980. - Т. 46, № 7. - С. 705 - 709.
196. Нестеренко П.С., Сокалло А.И., Прокопало О.И., Дорошенко В.А. Электретный эффект в сегнетоэлектрике на основе цирконато-титаната свинца // Изв. АН СССР. Сер. физ. - 1975. - Т. 39. - С. 1321 - 1322.

197. Сыч А.М., Демьяненко В.П., Некрасов М.М., Заставкер Л.А., Еременко Л.А. ИК спектры и электрофизические свойства метаниобата лантана // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. - 1973. - Т. 9. - С. 1947 - 1956.
198. Заставкер Л.А., Сыч А.М. Структурные особенности и остаточная поляризация ниобатов неодима // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. - 1975. - Т. 11. - С. 674 - 678.
199. Сыч А.М., Кленус В.Г., Некрасова М.М. Исследование электрофизических свойств титанониобатов редкоземельных элементов // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. - 1977. - Т. 13. - С. 471 - 475.
200. 154 Нестеренко П.С., Беляев И.Н., Лопатин С.С. Получение соединений  $\text{MO}_2 \cdot 4\text{GaNbO}_4$  и их электретыные свойства // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. - 1985. - Т. 21, № 7. - С. 1231 - 1233.
201. Электрет: А.с. 1040745 СССР, МКИ С 03 с 3/30. / Ю.И. Гольцов, Е.М. Панченко, И.С. Крамаренко, О.И. Прокопало, В.Т. Мальцев, В.А. Загоруйко, Л.П. Панченко, Н.Н. Гуля (СССР).
202. Электретный материал: А.с. 1050232 СССР, МКИ С 03 с 3/30. / Е.М. Панченко, О.И. Прокопало, В.А. Загоруйко, Л.П. Панченко (СССР).
203. Стекло для электретов: А.с. 940463 СССР, МКИ С 03 с 3/12. / Ю.И. Гольцов, В.А. Загоруйко, И.С. Крамаренко, В.Т. Мальцев, П.С. Нестеренко, Е.М. Панченко, О.И. Прокопало (СССР).
204. Керамический материал: А.с. 843615 СССР, МКИ Н 01 g 7/02. / Д.А. Василенко, Ю.И. Гольцов, В.А. Загоруйко, П.С. Нестеренко, Е.М. Панченко, О.И. Прокопало, В.А. Рагозин (СССР).
205. Способ получения электрета: А.с. 1063228 СССР, МКИ Н 01 g 7/02. / Е.М. Панченко, А.И. Мунчаев, В.А. Загоруйко, О.И. Прокопало, Л.П. Панченко (СССР).
206. Керамический материал: А.с. 1074072 СССР, МКИ С 04 В 35/49. / Ю.И. Гольцов, Е.М. Панченко, В.А. Загоруйко, А.А. Боков, Т.В. Соколова (СССР).
207. Электретный керамический материал: А.с. 882353 СССР, МКИ Н 01 g 7/02. / З.А. Мьяльдун (СССР).
208. Электретный керамический материал: А.с. 856323 СССР, МКИ Н 01 g 7/02. / З.А. Мьяльдун (СССР).

209. Электретный керамический материал: А.с. 797439 СССР, МКИ Н 01 g 7/02. / З.А. Мьяльдун (СССР).
210. Электретный керамический материал: А.с. 959175 СССР, МКИ Н 01 g 7/02. / З.А. Мьяльдун (СССР). - Оpubл. 15.09.82, Бюл. № 34.
211. Сыч А.М., Титов Ю.А., Стефанович С.Ю. Сегнетоэлектрические фазы  $\text{La}_2(\text{Ti}, \text{Sc}, \text{B}^{\text{V}})_2\text{O}_7$  ( $\text{B}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) со слоистой перовскитоподобной структурой // Неорган. материалы. - 1991. - Т. 27, N 5, С. 975 - 978.
212. Керамический материал для изготовления электретов: А.с. 1266374 СССР, МКИ Н 01g 7/02. / А.М.Сыч, П.С.Нестеренко, Ю.А.Титов, Р.Я.Евсеева (СССР). - № 3852006; Заявлено 24.01.1985.
213. Керамический материал: А.с. 1734127 СССР, МКИ Н 01g 7/02. / А.М.Сыч, П.С.Нестеренко, Ю.А.Титов (СССР). - № 4832835; Заявлено 31.05.1990; Оpubл. 15.05.1992, Бюл. № 18.
214. Керамический материал: А. с. 975673 СССР, МКИ С 04 В 35/00. / Е.Г.Фесенко, О.Н.Разумовская, Л.А.Резниченко, Л.Д.Гринева, О.И.Прокопало, В.А.Загоруйко, Т.Д.Загоруйко, Е.М.Панченко (СССР). - № 3288544/29-33, Заявлено 07.05.81, Оpubл. 23.11.82, Бюл. № 43. – 3 с.
215. Светличный В.А, Чайковская О.Н, Базыль О.К, Кузнецова Р.Т, Соколова И.В, Копылова Т.Н, Мешалкин Ю.П. Фотолиз фенола и парахлорофенола при УФ лазерном возбуждении // Химия высоких энергий, 2001, том 35, № 4, с. 288–294.
216. Prashant V. Kamat, Dan Meisel Nanoparticles in advanced oxidation processes // Curr. Optional in Colloid and Interface Science, 2002, V. 7, pp. 282-287.
217. O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun Photochemical Processes for Water Treatment // Chem. Reviews, 1993, V. 93, № 2, pp. 671-698.
218. Myeong Suh, Paul S Bagus, Sergei Pak, Michael P. Rosynek, and Jack H. Lunsford. Reactions of Hydroxyl Radicals on Titania, Silika, Alumina, and Gold Surfaces // J. Phys. Chem, 2000, V. 104, pp. 2736-2742.
219. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода, “Наукова думка”, Киев, 1977, с. 375.
220. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller // Progress in Solid State Chem. 2004. V. 32 P. 33–177
221. Brunauer J.S., Emmet P.H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309-319.

222. S. Itoh, H. Toki, K. Tamura, F. Kataoka. New Red-Emitting Phosphor  $\text{SrTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$  for Low Voltage Electron Excitation // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. – V. 38. – P. 6387 - 6391.
223. W.F. Zhang, Z. Yin, M.S. Zhang, Z.I. Du and W. C. Chen. Roles of defects and grain sizes in photoluminescence of nanocrystalline  $\text{SrTiO}_3$  // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. – V. 11. – P. 5655 – 5660.
224. Weiyi Jia, Iris Revira, Angelika Perez, Dongdong Jia and W.M. Yen. Enhancement of UV Excitation of the RED phosphor  $\text{Pr}^{3+}$  doped  $\text{CaTiO}_3$ . WWW. electrochem. org/dl/ma/1194.
225. P. Bautinaud, E. Pinel, M. Dubois, A.P. Vink, R. Mahiou. UV-to-red relaxation pathways in  $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$  // J. Lumin. 2005. – V. 111. – P. 69 – 80.
226. Shinji Okamoto, Hajime Yamamoto. Luminescent properties of praseodymium – doped alkaline – earth titanates // J. Lumin. 2003. – V. 102 -103. – P. 586 – 589.
227. Bautinaud, E. Pinel, M. Oubaha, R. Mahiou, E. Cavalli, M. Bettinelli. Making red emitting phosphors with  $\text{Pr}^{3+}$  // Optical Materials. 2006. – V. 28. – P. 9 – 13.

## Додаток А.1.

Фазовий склад продуктів послідовної термообробки шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів із співвідношенням  $\text{Sr} : \text{Ti} : \text{Nb} = 5 : 1 : 4$  та періоди елементарних комірок фаз, що утворилися.

Умови термообробки	Фазовий склад* і періоди елементарної комірки (нм)
1070 К, 2 години	$\text{SrCO}_3$ Не ідентифіковані фази
1170 К, 2 години	$\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ( $a = 0,5643(4)$ , $c = 1,1373(8)$ ) $\text{TiO}_2$
1270 К, 2 години	$\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ( $a = 0,5644(2)$ , $c = 1,1369(9)$ ) $\text{TiO}_2$
1370 К, 2 години	$\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ( $a = 0,5643(1)$ , $c = 1,1367(6)$ ) $\text{TiO}_2$
1470 К, 2 години	$\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ( $a = 0,5644(3)$ , $c = 1,1342(7)$ ) $\text{TiO}_2$
1570 К, 2 години	$\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ( $a = 0,5645(2)$ , $c = 1,1331(9)$ ) $\text{TiO}_2$
1670 К, 2 години	$\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3945(4)$ , $b = 3,2563(7)$ , $c = 0,5695(5)$ ) $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ( $a = 0,5647(4)$ , $c = 1,1354(8)$ ) (домішка)

\* - тут, і надалі на першому місці вказана основна фаза, інші - в порядку зменшення їх вмісту.

## Додаток А.2.

Фазовий склад продуктів послідовної термообробки шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів із співвідношенням  $\text{Ca} : \text{Ti} : \text{Nb} = 5 : 1 : 4$  та періоди елементарних комірок фаз, що утворилися.

Умови термообробки	Фазовий склад і періоди елементарної комірки (нм)
1070 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3964(1)$ ) $\text{Nb}_2\text{O}_5$
1170 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3964(1)$ ) $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,3840(2)$ , $b = 2,633(3)$ , $c = 0,5485(2)$ )
1270 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3967(1)$ ) $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,3840(1)$ , $b = 2,630(2)$ , $c = 0,5484(2)$ )
1370 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3973(3)$ ) $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,3845(4)$ , $b = 2,627(3)$ , $c = 0,5496(5)$ )
1470 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3970(2)$ ) $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,3848(3)$ , $b = 2,615(7)$ , $c = 0,5493(2)$ ) $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3837(2)$ , $b = 3,2012(8)$ , $c = 0,5493(2)$ )
1570 К, 2 години	$\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3837(3)$ , $b = 3,2029(6)$ , $c = 0,5484(6)$ ) $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,3848(4)$ , $b = 2,625(5)$ , $c = 0,5491(3)$ ) ПС ( $a = 0,3967(3)$ )
1670 К, 2 години	$\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3839(4)$ , $b = 3,2063(7)$ , $c = 0,5495(5)$ ) $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ (домішка) ПС (домішка)



## Додаток А.3.

Фазовий склад продуктів послідовної термообробки шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів із співвідношенням  $\text{Sr} : \text{La} : \text{Ti} = 1 : 4 : 5$  та періоди елементарних комірок фаз, що утворилися.

Умови термообробки	Фазовий склад і періоди елементарної комірки (нм)
1170 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3904(1)$ ) $\text{La}_2\text{O}_3$
1270 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3905(1)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7810(2)$ , $b = 2,574(1)$ , $c = 0,5541(4)$ )
1370 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3895(1)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7805(4)$ , $b = 2,575(2)$ , $c = 0,5539(3)$ )
1470 К, 2 години	$\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7807(3)$ , $b = 2,573(3)$ , $c = 0,5538(5)$ ) $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3906(5)$ , $b = 3,135(2)$ , $c = 0,5533(2)$ ) ПС ( $a = 0,38931(6)$ )
1570 К, 2 години	$\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3909(3)$ , $b = 3,133(1)$ , $c = 0,5535(3)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7811(5)$ , $b = 2,573(2)$ , $c = 0,5536(4)$ ) ПС ( $a = 0,38935(5)$ )
1670 К, 2 години	$\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3911(2)$ , $b = 3,134(1)$ , $c = 0,5543(3)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ (домішка) ПС (домішка)

## Додаток А.4.

Фазовий склад продуктів послідовної термообробки шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів із співвідношенням  $\text{La} : \text{Ti} : \text{Fe} = 5 : 4 : 1$  та періоди елементарних комірок фаз, що утворилися.

Умови термообробки	Фазовий склад і періоди елементарної комірки (нм)
1170 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3912(6)$ ) $\text{La}_2\text{O}_3$
1270 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3909(4)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7782(6)$ , $b = 2,564(4)$ , $c = 0,5537(5)$ )
1370 К, 2 години	$\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7803(5)$ , $b = 2,567(3)$ , $c = 0,5532(7)$ ) ПС ( $a = 0,3908(2)$ )
1470 К, 2 години	$\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ( $a = 0,3925(5)$ , $b = 3,128(6)$ , $c = 0,5538(3)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7796(5)$ , $b = 2,5772(2)$ , $c = 0,5530(7)$ ) ПС ( $a = 0,3906(2)$ )
1570 К, 2 години	$\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ( $a = 0,3921(4)$ , $b = 3,131(3)$ , $c = 0,5539(3)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ (домішка) ПС (домішка)
1670 К, 2 години	$\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ( $a = 0,3919(2)$ , $b = 3,129(2)$ , $c = 0,5536(1)$ )

## Додаток А.5.

Фазовий склад продуктів послідовної термообробки шихти сумісноосаджених гідроксиоксалатів із співвідношенням  $\text{Ca} : \text{La} : \text{Ti} = 1 : 4 : 5$  та періоди елементарних комірок фаз, що утворилися.

Умови термообробки	Фазовий склад і періоди елементарної комірки (нм)
1070 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3857(6)$ ) $\text{La}_2\text{O}_3$
1170 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3861(1)$ ) $\text{La}_2\text{O}_3$
1270 К, 2 години	$\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7826(6)$ , $b = 2,566(2)$ , $c = 0,5536(7)$ ) ПС ( $a = 0,3862(3)$ )
1370 К, 2 години	$\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7774(5)$ , $b = 2,558(4)$ , $c = 0,5536(4)$ ) $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3887(4)$ , $b = 3,121(4)$ , $c = 0,5521(3)$ ) ПС ( $a = 0,3864(7)$ )
1470 К, 2 години	$\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3895(3)$ , $b = 3,1201(6)$ , $c = 0,5518(3)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ (домішка) ПС (домішка)
1570 К, 2 години	$\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3894(2)$ , $b = 3,1189(5)$ , $c = 0,5512(2)$ )
1670 К, 2 години	$\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3892(1)$ , $b = 3,1184(3)$ , $c = 0,5516(3)$ )

## Додаток А.6.

Фазовий склад продуктів послідовної термообробки шихти сумісноосаджених гідроксиоксалатів із співвідношенням  $\text{Sr} : \text{La} : \text{Ti} = 1 : 4 : 5$  та періоди елементарних комірок фаз, що утворилися.

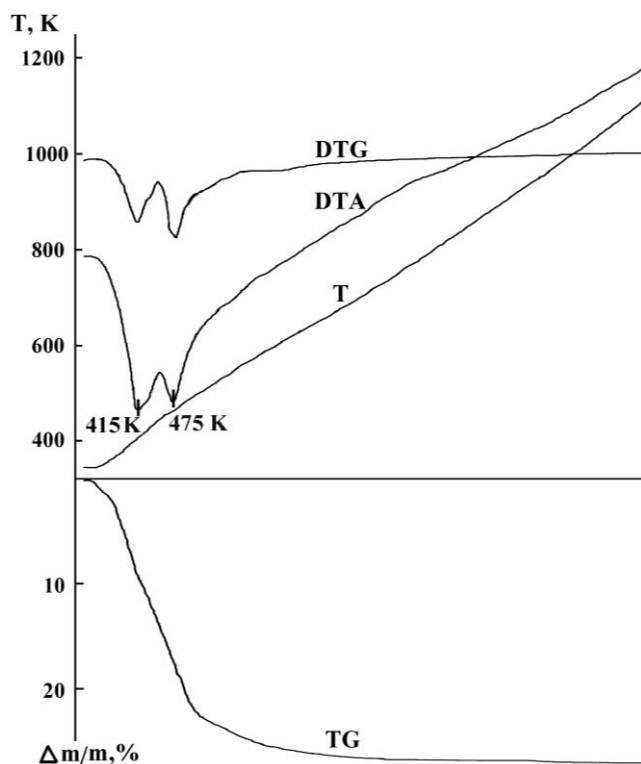
Умови термообробки	Фазовий склад і періоди елементарної комірки (нм)
1070 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3904(4)$ ) $\text{La}_2\text{O}_3$
1170 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3904(1)$ ) $\text{La}_2\text{O}_3$
1270 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3902(1)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7794(5)$ , $b = 2,569(6)$ , $c = 0,5547(4)$ )
1370 К, 2 години	$\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7807(3)$ , $b = 2,573(3)$ , $c = 0,5538(5)$ ) $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3921(7)$ , $b = 3,139(4)$ , $c = 0,5538(4)$ ) ПС ( $a = 0,3895(3)$ )
1470 К, 2 години	$\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3918(2)$ , $b = 3,134(2)$ , $c = 0,5540(4)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7818(3)$ , $b = 2,579(4)$ , $c = 0,5536(5)$ ) ПС ( $a = 0,38912(7)$ )
1570 К, 2 години	$\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3914(3)$ , $b = 3,139(2)$ , $c = 0,5541(3)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ (домішка) ПС (домішка)
1670 К, 2 години	$\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3909(3)$ , $b = 3,137(2)$ , $c = 0,5539(4)$ )

## Додаток А.7.

Фазовий склад продуктів послідовної термообробки шихти сумісноосаджених гідроксиоксалатів із співвідношенням  $\text{La} : \text{Ti} : \text{Fe} = 5 : 4 : 1$  та періоди елементарних комірок фаз, що утворилися.

Умови термообробки	Фазовий склад і періоди елементарної комірки (нм)
1070 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3864(6)$ ) $\text{La}_2\text{O}_3$
1170 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3861(1)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7769(8)$ , $b = 2,571(4)$ , $c = 0,5526(7)$ )
1270 К, 2 години	$\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7814(2)$ , $b = 2,565(2)$ , $c = 0,5542(6)$ ) $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ( $a = 0,3922(6)$ , $b = 3,131(2)$ , $c = 0,5533(4)$ ) ПС ( $a = 0,3893(3)$ )
1370 К, 2 години	$\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ( $a = 0,3918(7)$ , $b = 3,123(5)$ , $c = 0,5533(6)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7797(4)$ , $b = 2,578(2)$ , $c = 0,5541(7)$ ) ПС ( $a = 0,3889(3)$ )
1470 К, 2 години	$\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ( $a = 0,3921(4)$ , $b = 3,127(4)$ , $c = 0,5546(4)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ (домішка) ПС (домішка)
1570 К, 2 години	$\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ( $a = 0,3918(5)$ , $b = 3,128(7)$ , $c = 0,5547(8)$ )
1670 К, 2 години	$\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ( $a = 0,3916(2)$ , $b = 3,131(2)$ , $c = 0,5541(3)$ )

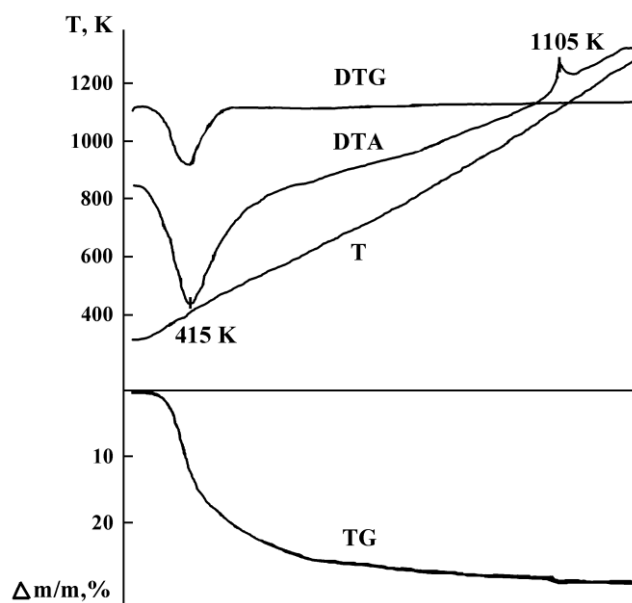
## Додаток А.8.1.



Дериватограма повітряносухої шихти СОГО з співвідношенням

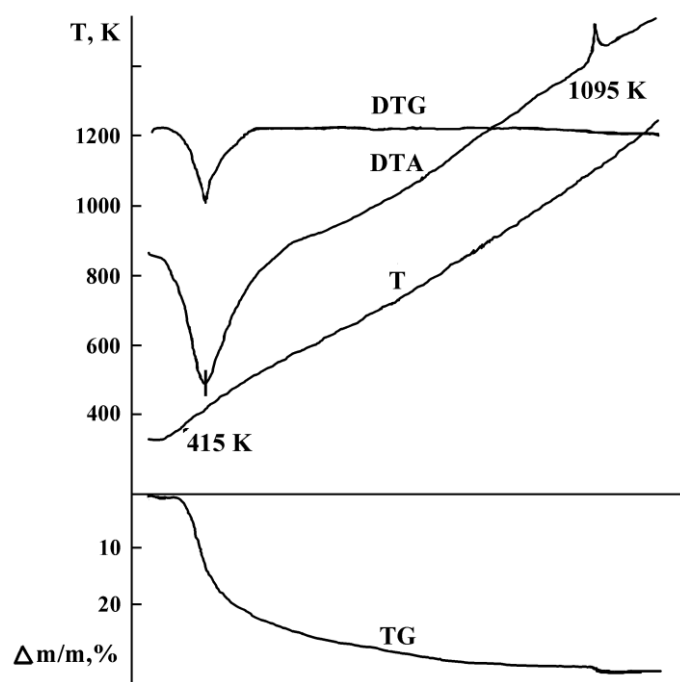
$\text{La} : \text{Ti} : \text{Fe} = 5 : 4 : 1$ .

## Додаток А.8.2.

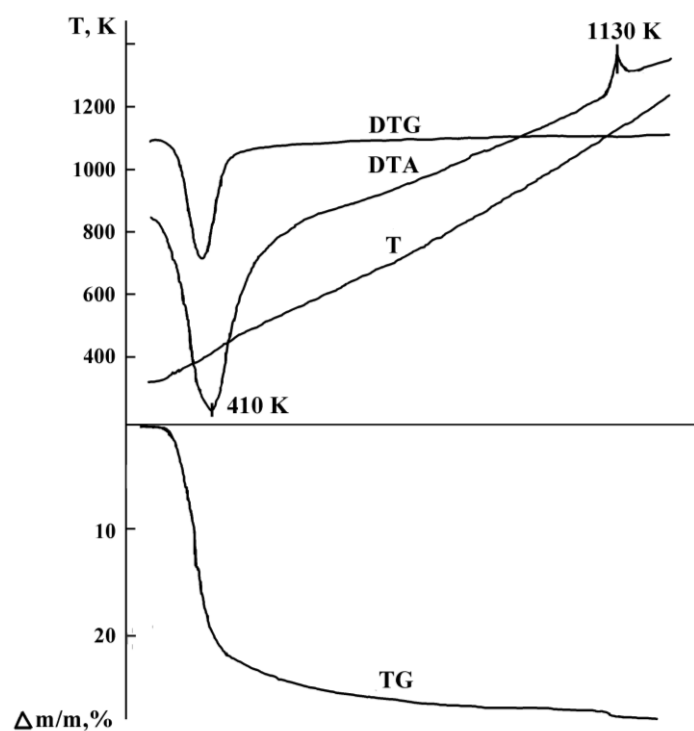


Дериватограма повітряносухої шихти СОГ з співвідношенням

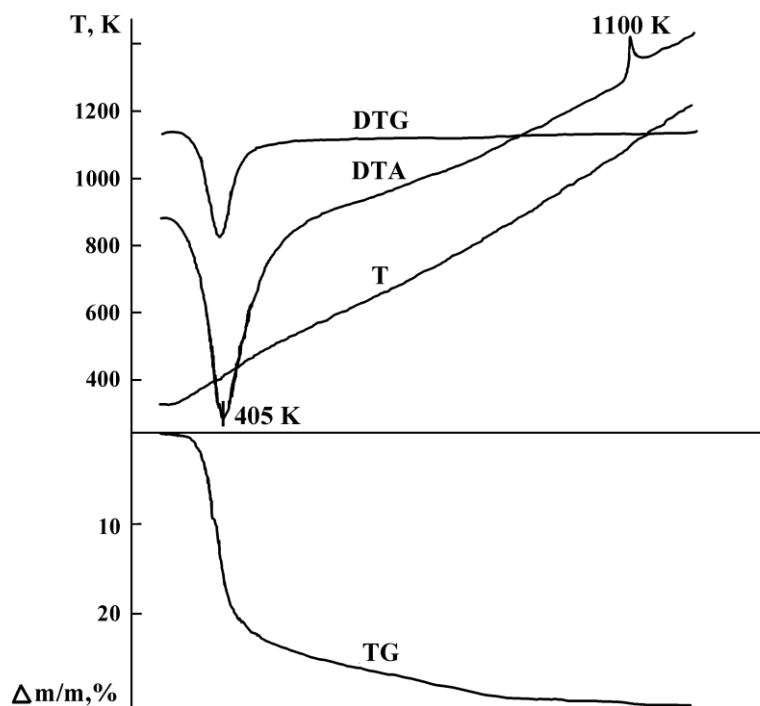
$\text{La} : \text{Ti} : \text{Fe} = 5 : 4 : 1$ .



Дериватограма повітряносухої шихти СОГ із співвідношенням  
Pr : Ti : Fe = 5 : 4 : 1.

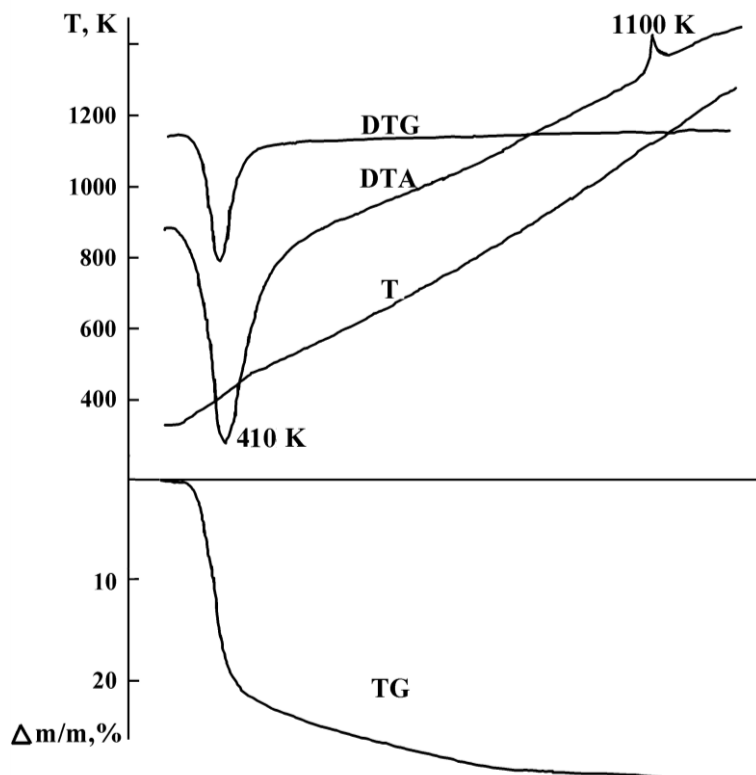


Дериватограма повітряносухої шихти СОГ із співвідношенням  
Nd : Ti : Fe = 5 : 4 : 1.



Дериватограма повітряносухої шихти СОГ із співвідношенням

$\text{La} : \text{Sm} : \text{Ti} : \text{Fe} = 4 : 1 : 1 : 1.$



Дериватограма повітряносухої шихти СОГ із співвідношенням

$\text{La} : \text{Sm} : \text{Ti} : \text{Fe} = 3 : 2 : 1 : 1.$



## Додаток А.9.1.

Фазовий склад продуктів послідовної термообробки шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів із співвідношенням  $\text{Ca} : \text{Sr} : \text{Ti} : \text{Nb} = 4 : 1 : 1 : 4$  та періоди елементарних комірок фаз, що утворилися.

Умови термообробки	Фазовий склад і періоди елементарної комірки (нм)
1070 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3976(1)$ ) $\text{Ca}_4\text{SrTiNb}_4\text{O}_{17}$ (сліди)
1170 К, 2 години	$\text{Ca}_4\text{SrTiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3873(5)$ , $b = 3,2064(8)$ , $c = 0,5524(8)$ ) ПС (домішка)
1270 К, 2 години	$\text{Ca}_4\text{SrTiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3876(7)$ , $b = 3,2064(8)$ , $c = 0,5524(8)$ )
1370 К, 2 години	$\text{Ca}_4\text{SrTiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3877(8)$ , $b = 3,2065(6)$ , $c = 0,5530(6)$ )
1470 К, 2 години	$\text{Ca}_4\text{SrTiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3865(5)$ , $b = 3,2067(8)$ , $c = 0,5527(8)$ )
1570 К, 2 години	$\text{Ca}_4\text{SrTiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3868(4)$ , $b = 3,2064(6)$ , $c = 0,5526(5)$ )
1670 К, 2 години	$\text{Ca}_4\text{SrTiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3869(3)$ , $b = 3,2061(6)$ , $c = 0,5529(3)$ )

## Додаток А.9.2.

Фазовий склад продуктів послідовної термообробки шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів із співвідношенням  $\text{Ca} : \text{Sr} : \text{Ti} : \text{Nb} = 3 : 2 : 1 : 4$  та періоди елементарних комірок фаз, що утворилися.

Умови термообробки	Фазовий склад і періоди елементарної комірки (нм)
1070 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3989(1)$ ) $\text{Ca}_3\text{Sr}_2\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ (сліди)
1170 К, 2 години	$\text{Ca}_3\text{Sr}_2\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3916(8)$ , $b = 3,2245(7)$ , $c = 0,5588(9)$ ) ПС (домішка)
1270 К, 2 години	$\text{Ca}_3\text{Sr}_2\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3912(6)$ , $b = 3,2212(5)$ , $c = 0,5583(8)$ ) ПС (домішка)
1370 К, 2 години	$\text{Ca}_3\text{Sr}_2\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3909(9)$ , $b = 3,2214(7)$ , $c = 0,5583(6)$ )
1470 К, 2 години	$\text{Ca}_3\text{Sr}_2\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3911(4)$ , $b = 3,2211(5)$ , $c = 0,5585(8)$ )
1570 К, 2 години	$\text{Ca}_3\text{Sr}_2\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3909(8)$ , $b = 3,2213(6)$ , $c = 0,5586(7)$ )
1670 К, 2 години	$\text{Ca}_3\text{Sr}_2\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3905(6)$ , $b = 3,2209(5)$ , $c = 0,5581(6)$ )

## Додаток А.9.3.

Фазовий склад продуктів послідовної термообробки шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів із співвідношенням  $\text{Ca} : \text{Sr} : \text{Ti} : \text{Nb} = 2 : 3 : 1 : 4$  та періоди елементарних комірок фаз, що утворилися.

Умови термообробки	Фазовий склад і періоди елементарної комірки (нм)
1070 К, 2 години	ПС ( $a = 0,4002(1)$ ) $\text{Ca}_2\text{Sr}_3\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ (сліди)
1170 К, 2 години	$\text{Ca}_2\text{Sr}_3\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3918(9)$ , $b = 3,2338(9)$ , $c = 0,5612(7)$ ) ПС (домішка)
1270 К, 2 години	$\text{Ca}_2\text{Sr}_3\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3922(5)$ , $b = 3,2341(7)$ , $c = 0,5616(5)$ ) ПС (домішка)
1370 К, 2 години	$\text{Ca}_2\text{Sr}_3\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3923(4)$ , $b = 3,2337(8)$ , $c = 0,5614(3)$ )
1470 К, 2 години	$\text{Ca}_2\text{Sr}_3\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3922(6)$ , $b = 3,2339(6)$ , $c = 0,5611(4)$ )
1570 К, 2 години	$\text{Ca}_2\text{Sr}_3\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3923(4)$ , $b = 3,2336(7)$ , $c = 0,5613(5)$ )
1670 К, 2 години	$\text{Ca}_2\text{Sr}_3\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3918(4)$ , $b = 3,2338(3)$ , $c = 0,5608(3)$ )

## Додаток А.9.4.

Фазовий склад продуктів послідовної термообробки шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів із співвідношенням  $\text{Ca} : \text{Sr} : \text{Ti} : \text{Nb} = 1 : 4 : 1 : 4$  та періоди елементарних комірок фаз, що утворилися.

Умови термообробки	Фазовий склад і періоди елементарної комірки (нм)
1070 К, 2 години	ПС ( $a = 0,4015(1)$ ) $\text{CaSr}_4\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ (сліди)
1170 К, 2 години	$\text{CaSr}_4\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3933(7)$ , $b = 3,2552(6)$ , $c = 0,5638(9)$ ) ПС (домішка)
1270 К, 2 години	$\text{CaSr}_4\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3933(3)$ , $b = 3,2549(7)$ , $c = 0,5633(5)$ ) ПС (домішка)
1370 К, 2 години	$\text{CaSr}_4\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3933(4)$ , $b = 3,2512(8)$ , $c = 0,5638(6)$ ) ПС (домішка)
1470 К, 2 години	$\text{CaSr}_4\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3932(3)$ , $b = 3,2448(5)$ , $c = 0,5639(3)$ )
1570 К, 2 години	$\text{CaSr}_4\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3935(2)$ , $b = 3,2439(6)$ , $c = 0,5641(2)$ )
1670 К, 2 години	$\text{CaSr}_4\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3931(3)$ , $b = 3,2425(2)$ , $c = 0,5639(3)$ )

## Додаток А.10.1.

Фазовий склад продуктів послідовної термообробки шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів із співвідношенням  $\text{Ca} : \text{La} : \text{Ti} : \text{Fe} = 0,75 : 4,25 : 4,75 : 0,25$  та періоди елементарних комірок фаз, що утворилися.

Умови термообробки	Фазовий склад і періоди елементарної комірки (нм)
1070 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3863(2)$ ) $\text{La}_2\text{O}_3$
1170 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3869(1)$ ) $\text{La}_2\text{O}_3$
1270 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3873(1)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7772(5)$ , $b = 2,571(2)$ , $c = 0,5532(7)$ )
1370 К, 2 години	$\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7783(6)$ , $b = 2,568(2)$ , $c = 0,5529(4)$ ) ПС ( $a = 0,3874(2)$ )
1470 К, 2 години	$\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7780(6)$ , $b = 2,569(1)$ , $c = 0,5528(5)$ ) $\text{Ca}_{0,75}\text{La}_{4,25}\text{Ti}_{4,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_{17}$ ( $a=0,3908(2)$ , $b=3,128(4)$ , $c= 0,5518(3)$ ) ПС ( $a = 0,3872(1)$ )
1570 К, 2 години	$\text{Ca}_{0,75}\text{La}_{4,25}\text{Ti}_{4,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_{17}$ ( $a=0,3896(3)$ , $b=3,127(3)$ , $c= 0,5518(5)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7781(5)$ , $b = 2,570(2)$ , $c = 0,5530(4)$ ) ПС ( $a = 0,38701(8)$ )
1670 К, 2 години	$\text{Ca}_{0,75}\text{La}_{4,25}\text{Ti}_{4,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_{17}$ ( $a=0,3906(1)$ , $b=3,128(1)$ , $c=0,5516(3)$ )

## Додаток А.10.2.

Фазовий склад продуктів послідовної термообробки шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів із співвідношенням  $\text{Ca} : \text{La} : \text{Ti} : \text{Fe} = 0,5 : 4,5 : 4,5 : 0,5$  та періоди елементарних комірок фаз, що утворилися.

Умови термообробки	Фазовий склад і періоди елементарної комірки (нм)
1070 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3882(8)$ ) $\text{La}_2\text{O}_3$
1170 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3879(3)$ ) $\text{La}_2\text{O}_3$
1270 К, 2 години	$\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7783(5)$ , $b = 2,570(2)$ , $c = 0,5532(7)$ ) ПС ( $a = 0,3881(1)$ )
1370 К, 2 години	$\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7778(7)$ , $b = 2,569(4)$ , $c = 0,5531(4)$ ) $\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{4,5}\text{Ti}_{4,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3898(3)$ , $b = 3,129(6)$ , $c = 0,5523(4)$ ) ПС ( $a = 0,38819(8)$ )
1470 К, 2 години	$\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{4,5}\text{Ti}_{4,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3909(3)$ , $b = 3,130(4)$ , $c = 0,5523(3)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7777(5)$ , $b = 2,566(2)$ , $c = 0,5524(7)$ ) ПС ( $a = 0,38823(7)$ )
1570 К, 2 години	$\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{4,5}\text{Ti}_{4,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3910(1)$ , $b = 3,128(3)$ , $c = 0,5521(3)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ (домішка) ПС (домішка)
1670 К, 2 години	$\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{4,5}\text{Ti}_{4,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{17}$ ( $a= 0,3907(2)$ , $b = 3,1284(8)$ , $c = 0,5525(3)$ )

## Додаток А.10.3.

Фазовий склад продуктів послідовної термообробки шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів із співвідношенням  $\text{Ca} : \text{La} : \text{Ti} : \text{Fe} = 0,25 : 4,75 : 4,25 : 0,75$  та періоди елементарних комірок фаз, що утворилися.

Умови термообробки	Фазовий склад і періоди елементарної комірки (нм)
1070 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3894(1)$ ) $\text{La}_2\text{O}_3$
1170 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3886(3)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7775(5)$ , $b = 2,569(4)$ , $c = 0,5526(7)$ )
1270 К, 2 години	$\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7781(8)$ , $b = 2,570(5)$ , $c = 0,5530(4)$ ) ПС ( $a = 0,3891(1)$ )
1370 К, 2 години	$\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7776(5)$ , $b = 2,568(4)$ , $c = 0,5527(4)$ ) $\text{Ca}_{0,25}\text{La}_{4,75}\text{Ti}_{4,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3914(2)$ , $b = 3,128(5)$ , $c = 0,5531(6)$ ) ПС ( $a = 0,3889(4)$ )
1470 К, 2 години	$\text{Ca}_{0,25}\text{La}_{4,75}\text{Ti}_{4,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3915(3)$ , $b = 3,129(7)$ , $c = 0,5526(7)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7780(6)$ , $b = 2,566(2)$ , $c = 0,5529(4)$ ) ПС ( $a = 0,3890(2)$ )
1570 К, 2 години	$\text{Ca}_{0,25}\text{La}_{4,75}\text{Ti}_{4,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3911(2)$ , $b = 3,132(2)$ , $c = 0,5530(4)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ (домішка) ПС (домішка)
1670 К, 2 години	$\text{Ca}_{0,25}\text{La}_{4,75}\text{Ti}_{4,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3913(1)$ , $b = 3,1323(7)$ , $c = 0,5529(1)$ )

## Додаток А.10.4.

Фазовий склад продуктів послідовної термообробки шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів із співвідношенням  $\text{Sr} : \text{La} : \text{Ti} : \text{Fe} = 0,75 : 4,25 : 4,75 : 0,25$  та періоди елементарних комірок фаз, що утворилися.

Умови термообробки	Фазовий склад і періоди елементарної комірки (нм)
1070 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3906(3)$ ) $\text{La}_2\text{O}_3$
1170 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3901(5)$ ) $\text{La}_2\text{O}_3$
1270 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3903(4)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7813(6)$ , $b = 2,569(4)$ , $c = 0,5538(7)$ )
1370 К, 2 години	$\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7807(5)$ , $b = 2,573(2)$ , $c = 0,5532(5)$ ) ПС ( $a = 0,3899(3)$ )
1470 К, 2 години	$\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7799(3)$ , $b = 2,571(2)$ , $c = 0,5534(7)$ ) $\text{Sr}_{0,75}\text{La}_{4,25}\text{Ti}_{4,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3911(3)$ , $b = 3,128(5)$ , $c = 0,5540(5)$ ) ПС ( $a = 0,3896(3)$ )
1570 К, 2 години	$\text{Sr}_{0,75}\text{La}_{4,25}\text{Ti}_{4,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3913(2)$ , $b = 3,131(4)$ , $c = 0,5536(3)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ( $a = 0,7814(5)$ , $b = 2,569(3)$ , $c = 0,5537(4)$ ) ПС ( $a = 0,3902(2)$ )
1670 К, 2 години	$\text{Sr}_{0,75}\text{La}_{4,25}\text{Ti}_{4,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_{17}$ ( $a = 0,3912(1)$ , $b = 3,132(4)$ , $c = 0,5539(2)$ ) $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ (домішка) ПС (домішка)

## Додаток А.10.5.

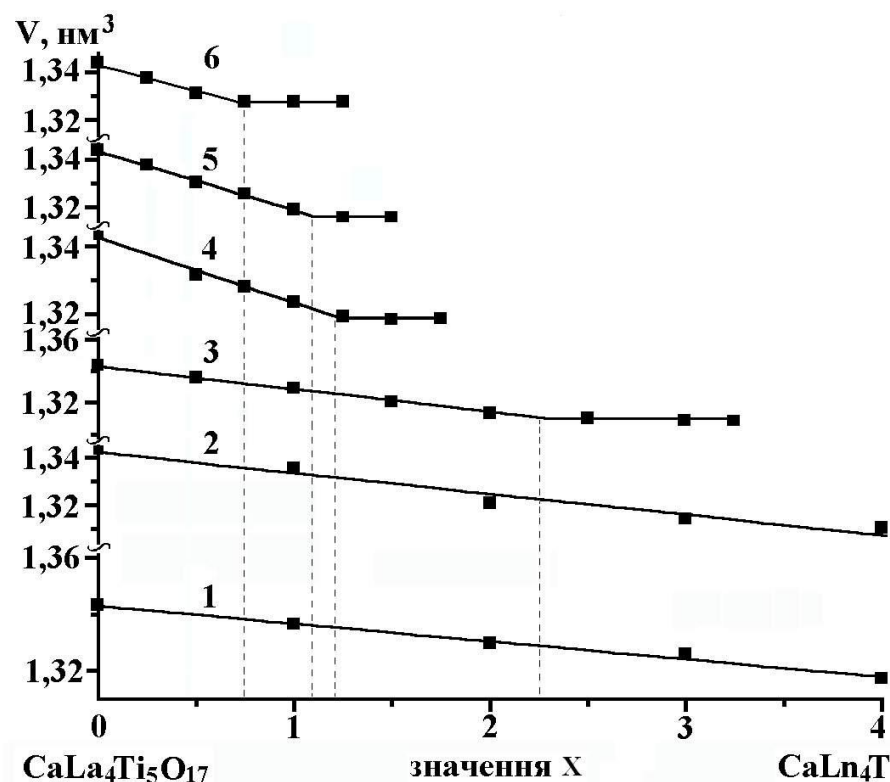
Фазовий склад продуктів послідовної термообробки шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів із співвідношенням  $Sr : La : Ti : Fe = 0,5 : 4,5 : 4,5 : 0,5$  та періоди елементарних комірок фаз, що утворилися.

Умови термообробки	Фазовий склад і періоди елементарної комірки (нм)
1070 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3904(1)$ ) $La_2O_3$
1170 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3902(4)$ ) $La_2O_3$
1270 К, 2 години	$La_4Ti_4O_{14}$ ( $a = 0,7799(5)$ , $b = 2,576(4)$ , $c = 0,5541(7)$ ) ПС ( $a = 0,3898(1)$ )
1370 К, 2 години	$La_4Ti_4O_{14}$ ( $a = 0,7804(6)$ , $b = 2,572(4)$ , $c = 0,5541(7)$ ) ПС ( $a = 0,3902(1)$ )
1470 К, 2 години	$La_4Ti_4O_{14}$ ( $a = 0,7809(6)$ , $b = 2,571(4)$ , $c = 0,5538(7)$ ) $Sr_{0,5}La_{4,5}Ti_{4,5}Fe_{0,5}O_{17}$ ( $a = 0,3914(2)$ , $b = 3,133(6)$ , $c = 0,5530(4)$ ) ПС ( $a = 0,3899(2)$ )
1570 К, 2 години	$Sr_{0,5}La_{4,5}Ti_{4,5}Fe_{0,5}O_{17}$ ( $a = 0,3915(3)$ , $b = 3,129(6)$ , $c = 0,5536(3)$ ) $La_4Ti_4O_{14}$ ( $a = 0,7810(5)$ , $b = 2,572(3)$ , $c = 0,5537(5)$ ) ПС ( $a = 0,3899(3)$ )
1670 К, 2 години	$Sr_{0,5}La_{4,5}Ti_{4,5}Fe_{0,5}O_{17}$ ( $a = 0,3915(2)$ , $b = 3,133(3)$ , $c = 0,5532(1)$ ) $La_4Ti_4O_{14}$ (домішка) ПС (домішка)

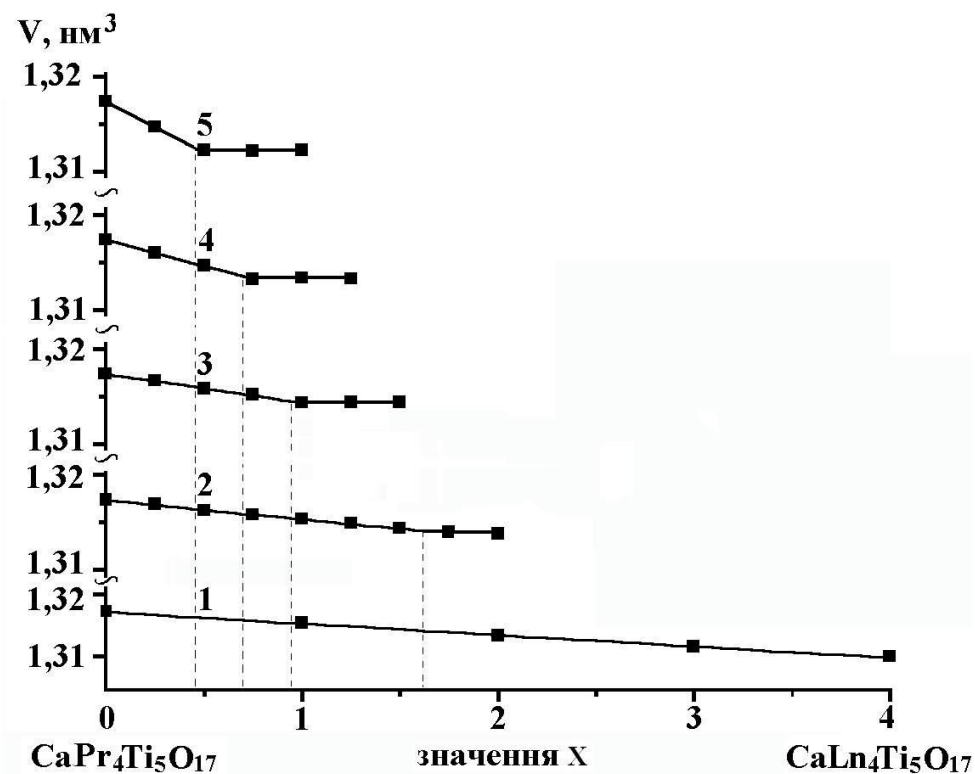
## Додаток А.10.6.

Фазовий склад продуктів послідовної термообробки шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів із співвідношенням  $Sr : La : Ti : Fe = 0,25 : 4,75 : 4,25 : 0,75$  та періоди елементарних комірок фаз, що утворилися.

Умови термообробки	Фазовий склад і періоди елементарної комірки (нм)
1070 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3899(1)$ ) $La_2O_3$
1170 К, 2 години	ПС ( $a = 0,3902(1)$ ) $La_2O_3$
1270 К, 2 години	$La_4Ti_4O_{14}$ ( $a = 0,7806(6)$ , $b = 2,572(4)$ , $c = 0,5534(5)$ ) ПС ( $a = 0,3903(1)$ )
1370 К, 2 години	$La_4Ti_4O_{14}$ ( $a = 0,7798(8)$ , $b = 2,574(2)$ , $c = 0,5531(5)$ ) $Sr_{0,25}La_{4,75}Ti_{4,25}Fe_{0,75}O_{17}$ ( $a = 0,3921(4)$ , $b = 3,135(5)$ , $c = 0,5537(3)$ ) ПС ( $a = 0,38984(8)$ )
1470 К, 2 години	$Sr_{0,25}La_{4,75}Ti_{4,25}Fe_{0,75}O_{17}$ ( $a = 0,3915(3)$ , $b = 3,130(4)$ , $c = 0,5536(5)$ ) $La_4Ti_4O_{14}$ ( $a = 0,7809(3)$ , $b = 2,572(2)$ , $c = 0,5532(4)$ ) ПС ( $a = 0,38976(7)$ )
1570 К, 2 години	$Sr_{0,25}La_{4,75}Ti_{4,25}Fe_{0,75}O_{17}$ ( $a = 0,3916(2)$ , $b = 3,132(4)$ , $c = 0,5534(3)$ ) $La_4Ti_4O_{14}$ (домішка) ПС (домішка)
1670 К, 2 години	$Sr_{0,25}La_{4,75}Ti_{4,25}Fe_{0,75}O_{17}$ ( $a = 0,3917(1)$ , $b = 3,134(2)$ , $c = 0,5531(2)$ )

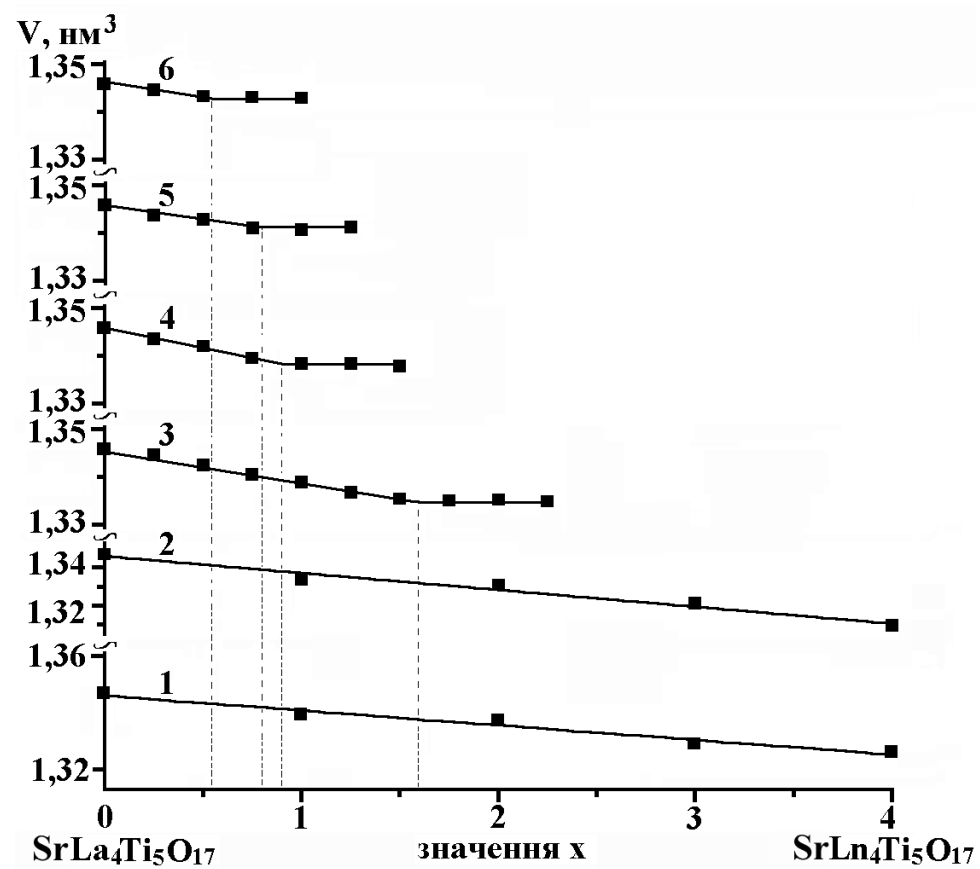


а

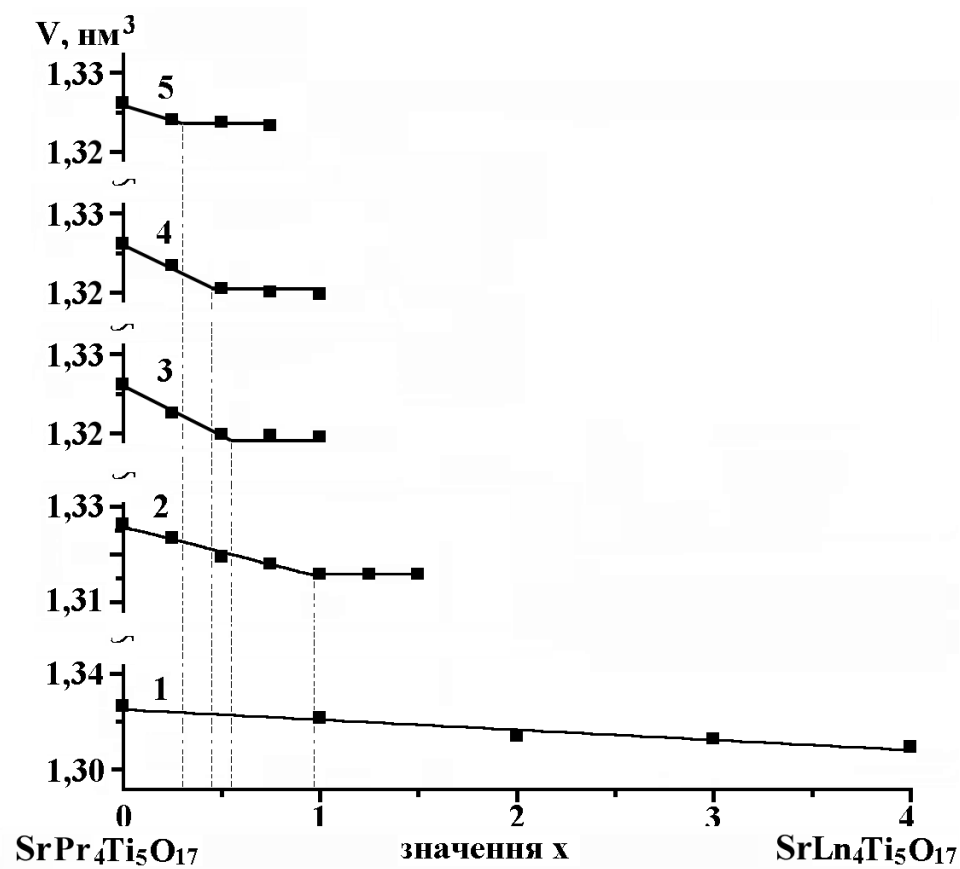


б

Залежності об'ємів елементарних моноклінних комірок фаз  $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (1 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr}$ , 2 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Nd}$ , 3 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm}$ , 4 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Gd}$ , 5 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Dy}$ , 6 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Yb}$ ) (а) та  $\text{CaPr}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (1 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Nd}$ , 2 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm}$ , 3 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Gd}$ , 4 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Dy}$ , 5 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Yb}$ ) (б) від складу (значення  $x$ ).

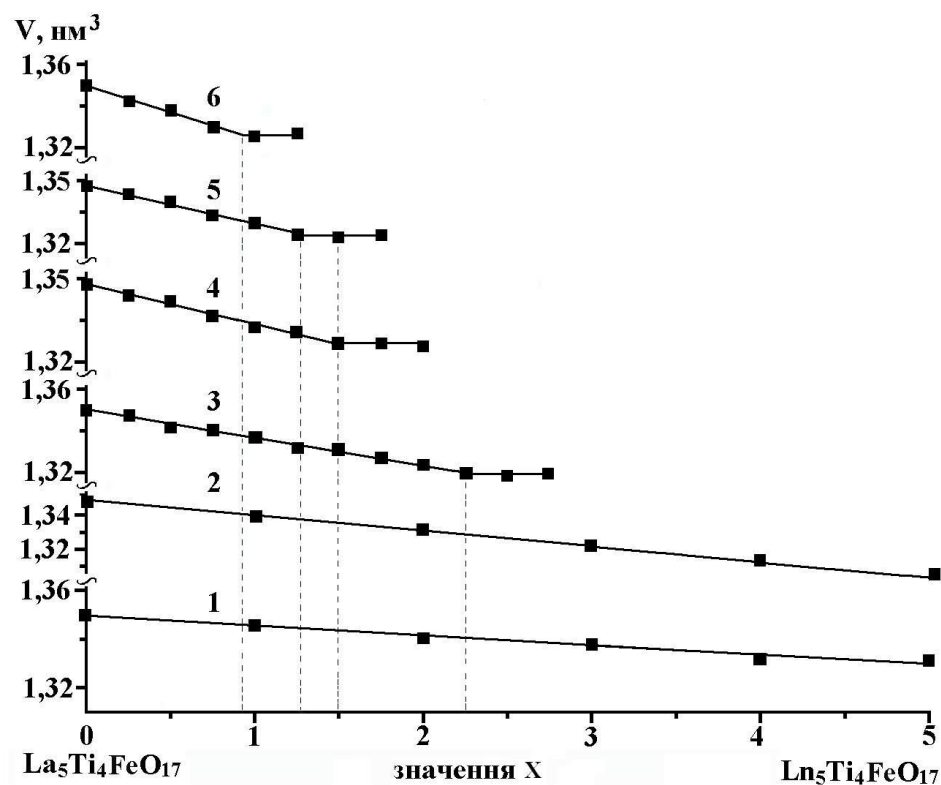


а

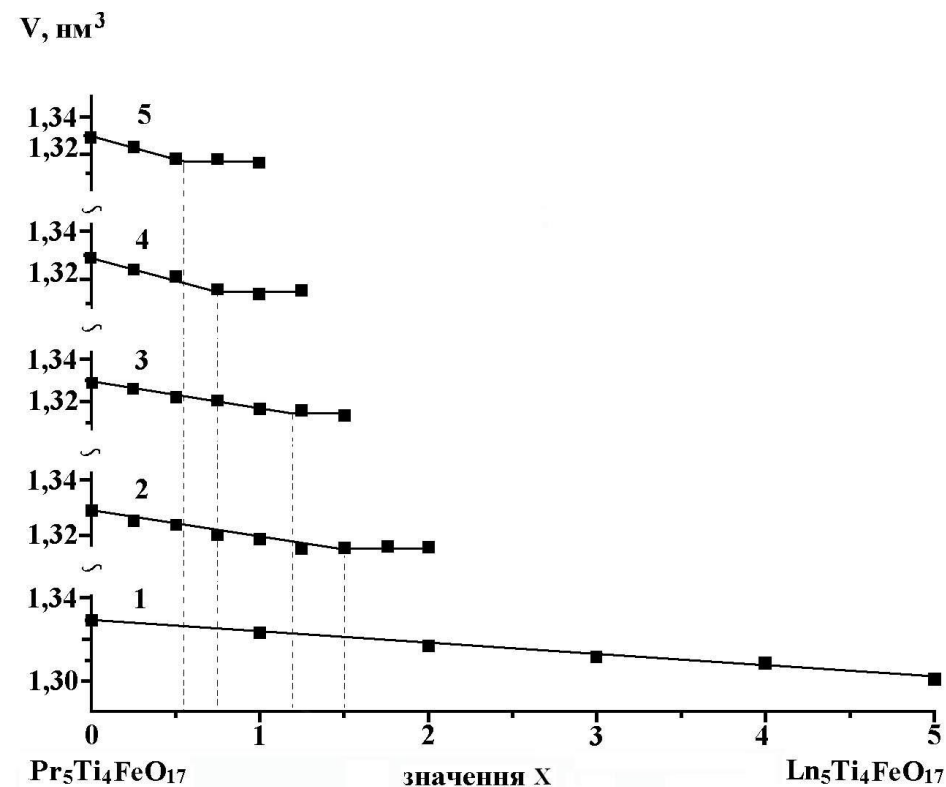


б

Залежності об'ємів елементарних моноклінних комірок фаз  $\text{SrLa}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (1 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr}$ , 2 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Nd}$ , 3 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm}$ , 4 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Gd}$ , 5 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Dy}$ , 6 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Yb}$ ) (а) та  $\text{SrPr}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (1 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Nd}$ , 2 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm}$ , 3 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Gd}$ , 4 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Dy}$ , 5 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Yb}$ ) (б) від складу (значення  $x$ ).



а

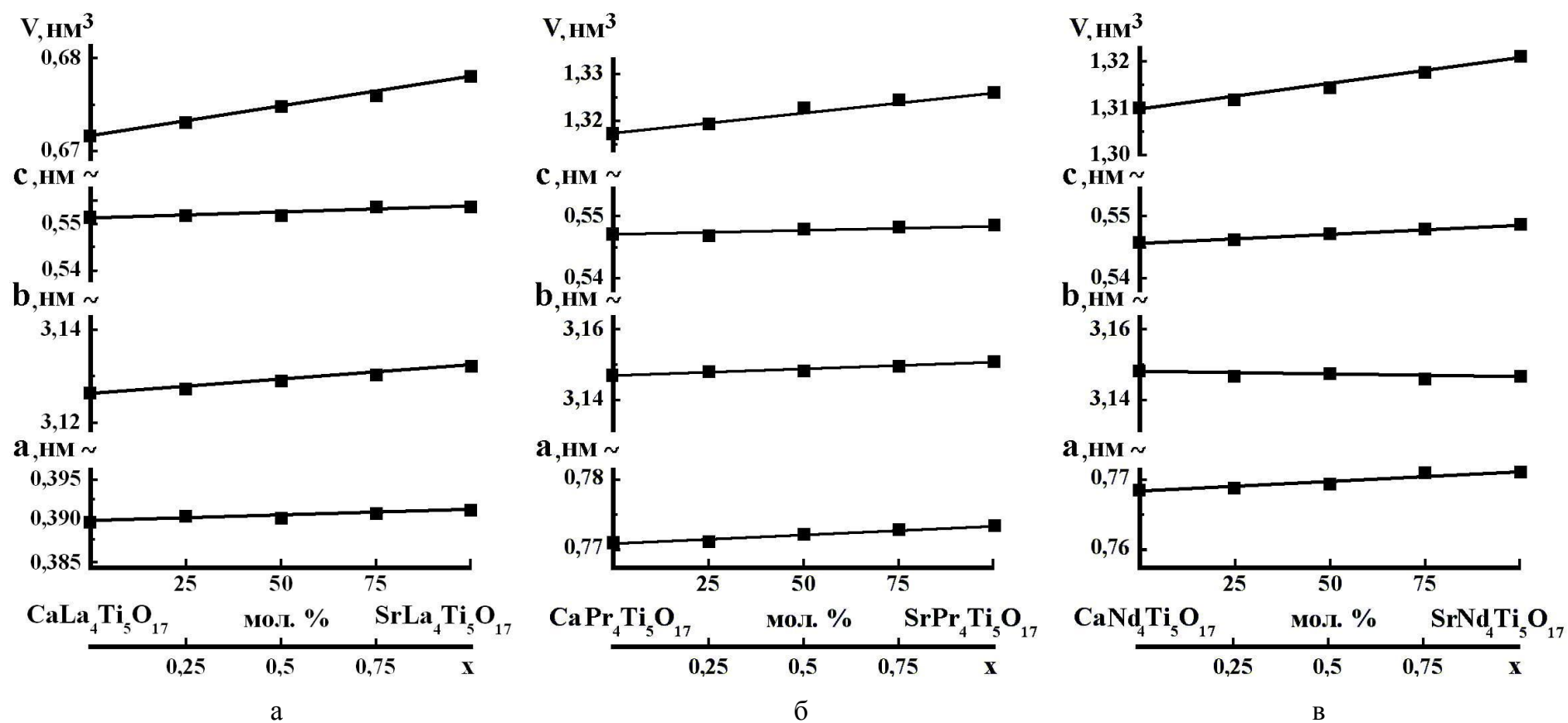


б

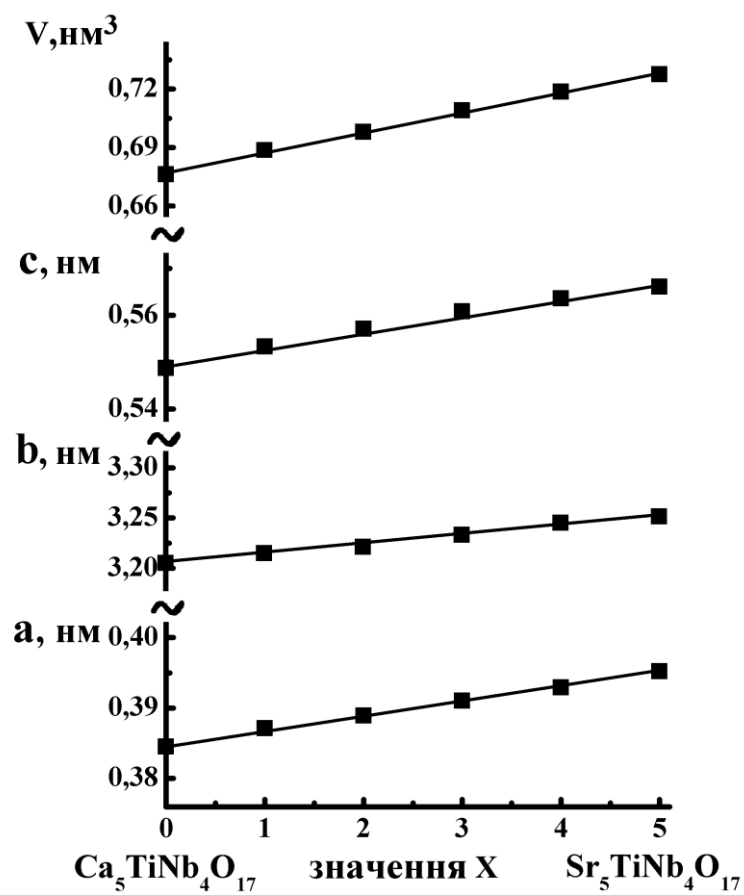
Залежності об'ємів елементарних моноклінних комірок фаз  $\text{La}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  (1 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr}$ , 2 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Nd}$ , 3 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm}$ , 4 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Gd}$ , 5 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Dy}$ , 6 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Yb}$ ) (а) та  $\text{Pr}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  (1 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Nd}$ , 2 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm}$ , 3 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Gd}$ , 4 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Dy}$ , 5 -  $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Yb}$ ) (б) від складу (значення  $x$ ).



## Додаток Б.4.

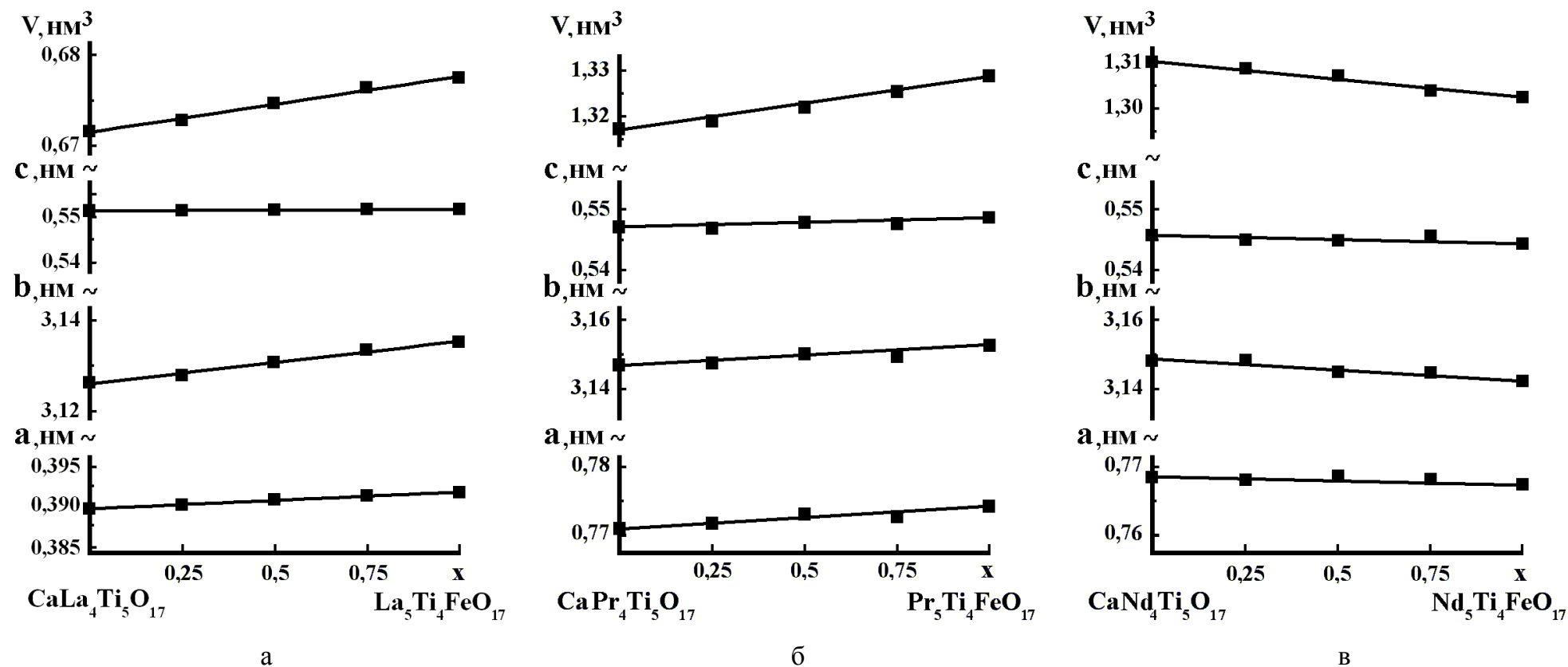


Залежності періодів та об'ємів елементарних комірок фаз  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (а-  $\text{Ln} = \text{La}$ , б -  $\text{Ln} = \text{Pr}$ , в -  $\text{Ln} = \text{Nd}$ ) від складу (значення  $x$ ).



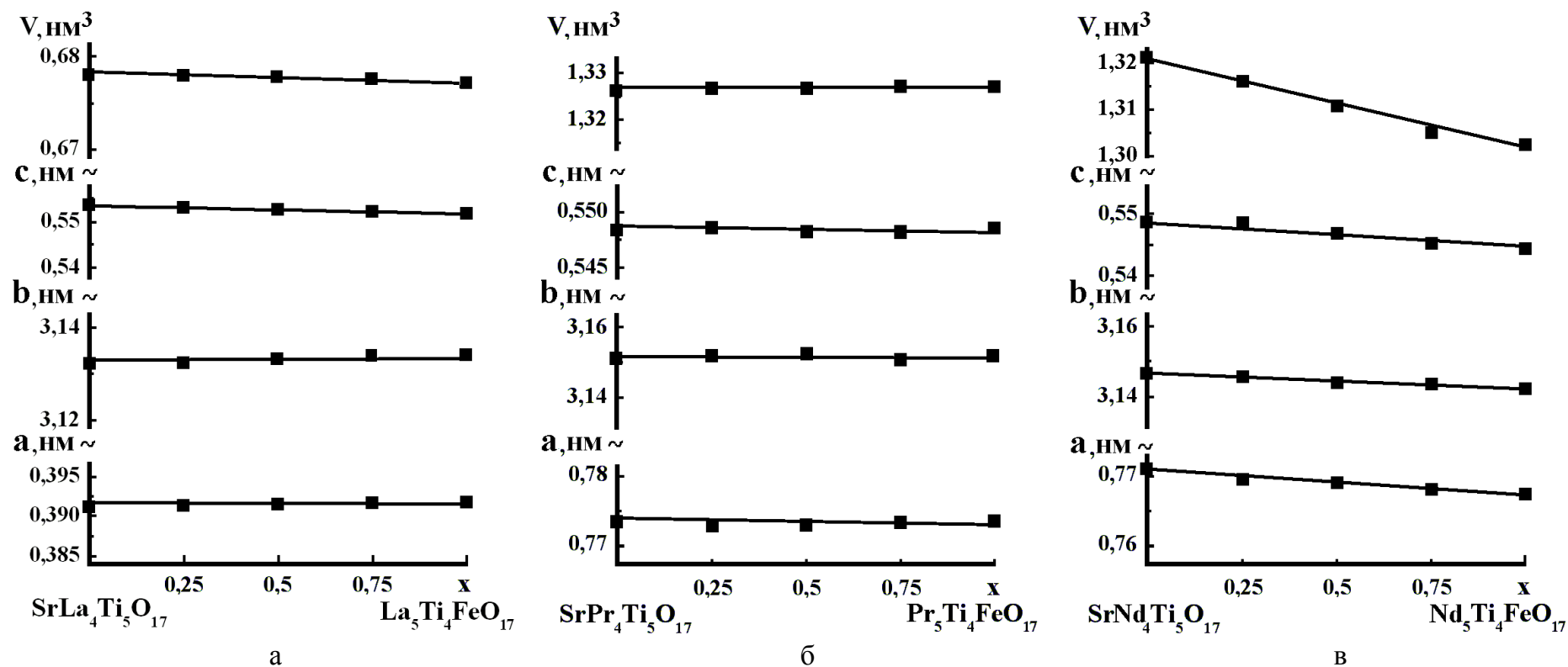
Залежності періодів та об'ємів елементарних комірок фаз  $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  від складу (значення x).

## Додаток Б.6.



Залежності періодів та об'ємів елементарних комірок фаз  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$  (а - Ln = La, б - Ln = Pr, в - Ln = Nd) від складу (значення  $x$ ).

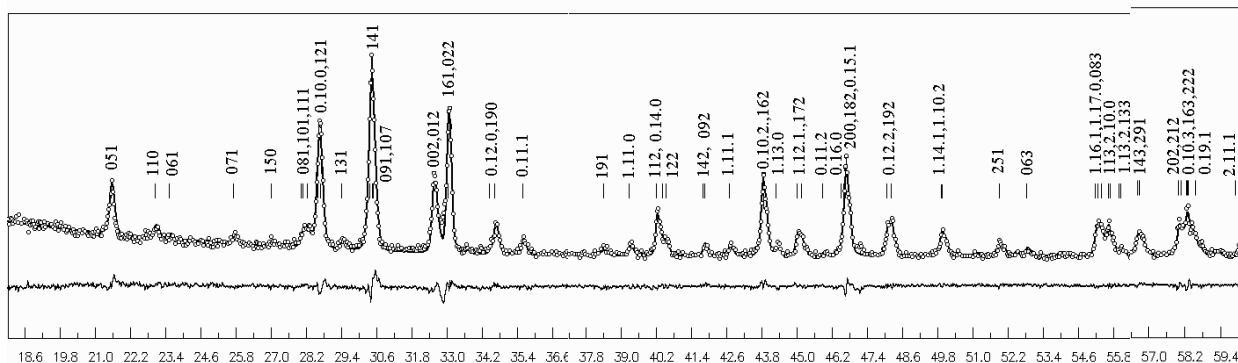
## Додаток Б.7.



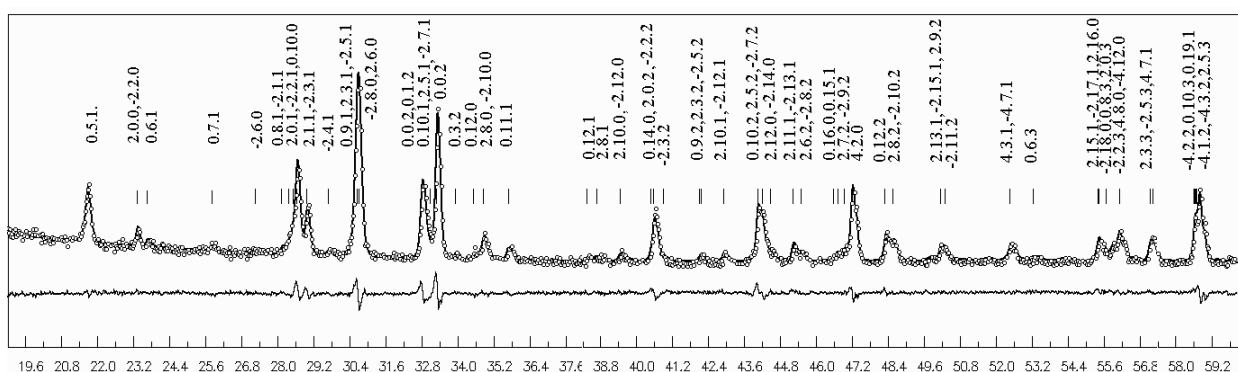
Залежності періодів та об'ємів елементарних комірок фаз  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$  (а - Ln = La, б - Ln = Pr, в - Ln = Nd) від складу (значення  $x$ ).



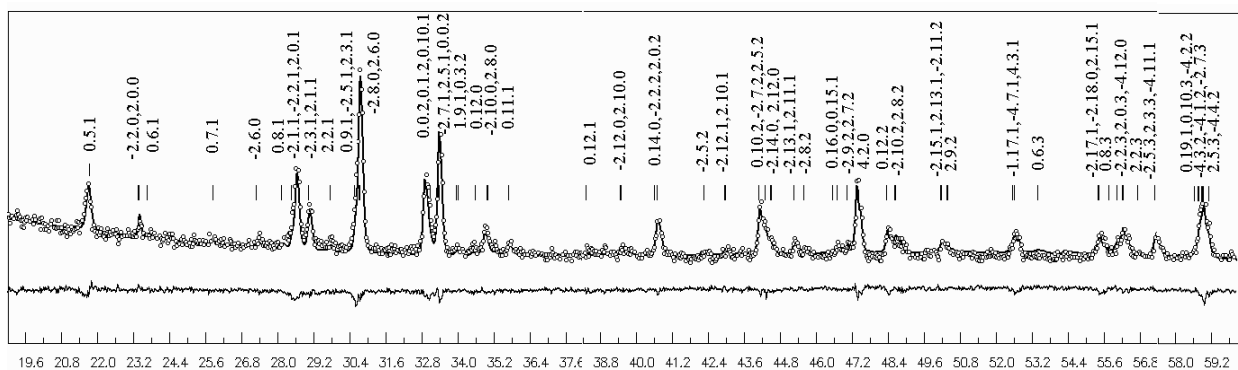
а



б



в

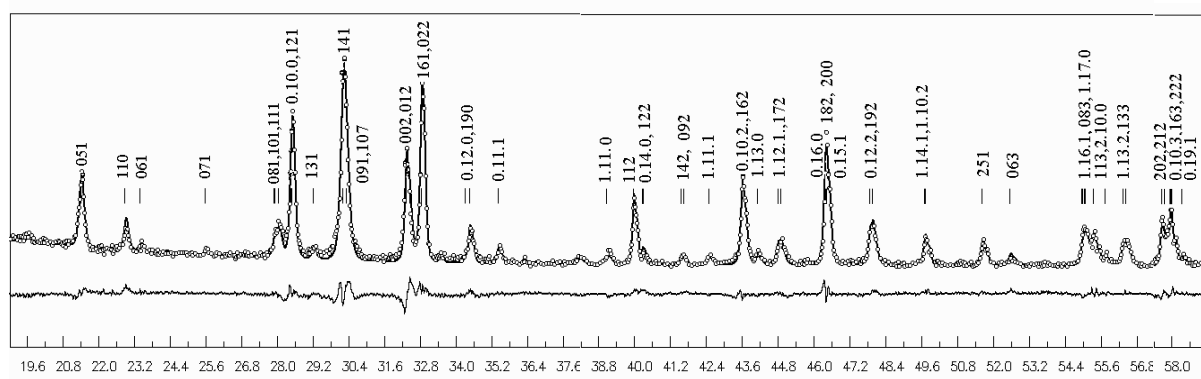


2θ, градуси

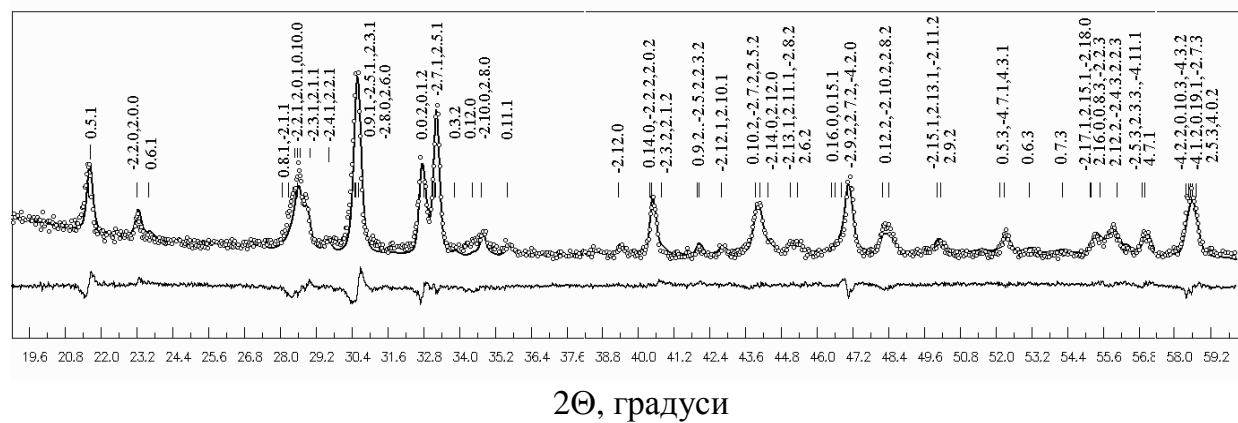
Фрагменти дифрактограм (експеримент - кружечки, розрахунок - суцільна лінія)

CaLa<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> (а), CaPr<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> (б), CaNd<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> (в) (Cu Kα випромінювання).

а



б

 $2\theta$ , градуси

Фрагменти дифрактограм (експеримент - кружечки, розрахунок - суцільна лінія)

$\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (а),  $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (б) ( $\text{Cu K}\alpha$  випромінювання).

Кристалографічні характеристики  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (пр. гр.  $P2_{11}n$  та  $Pmnn$ ).

По- зиція	Атом	P2nn				По- зиція	Pmnn			
		X	Y	Z	Запов- нення		X	Y	Z	Запов- нення
4c	Ca1	0,478(6)	0,2112(1)	0,5791(8)	0,12(2)	4 g	0,5	0,0887(2)	0,499(2)	0,27(2)
4c	La1	0,478(6)	0,2112(1)	0,5791(8)	0,88(2)	4 g	0,5	0,0887(2)	0,499(2)	0,73(2)
2b	Ca2	0	0,5	0	0,25(2)	2 b	0,5	0	0	0,20(2)
2b	La2	0	0,5	0	0,75(2)	2 b	0,5	0	0	0,80(2)
4c	Ca3	0,007(6)	0,4103(1)	0,508(1)	0,23(2)	4 g	0,5	0,2109(2)	0,075(1)	0,13(2)
4c	La3	0,007(6)	0,4103(1)	0,508(1)	0,77(2)	4 g	0,5	0,2109(2)	0,075(1)	0,87(2)
4c	Ti1	0,465(8)	0,3194(3)	0,537(2)	1	4 g	0	0,0925(6)	0,006(4)	1
4c	Ti2	0,5060(8)	0,4067(7)	-0,0100(8)	1	4 g	0	0,1805(6)	0,536(4)	1
2a	Ti3	0,5	0,5	0,5	1	2 d	0	0	0,5	1
4c	O1	0,591(9)	0,538(2)	0,257(9)	1	4 g	0,5	0,091(2)	-0,056(3)	1
4c	O2	0,450(8)	0,449(3)	0,267(8)	1	4 g	0	-0,036(2)	0,224(5)	1
2a	O3	0	0,5	0,5	1	2 c	0,5	0	0,5	1
4c	O4	0,016(9)	0,216(2)	0,313(6)	1	4 g	0	0,134(2)	0,237(4)	1
4c	O5	0,020(9)	0,129(4)	0,190(9)	1	4 g	0	0,231(2)	0,314(4)	1
4c	O6	-0,075(9)	0,133(2)	0,765(8)	1	4 g	0,5	0,169(2)	0,425(5)	1
4c	O7	0,532(9)	0,272(3)	0,339(6)	1	4 g	0	0,113(2)	0,675(6)	1
4c	O8	-0,015(9)	0,327(2)	0,588(7)	1	4 g	0	0,217(2)	0,795(3)	1
4c	O9	0,031(9)	0,405(2)	0,030(9)	1	4 g	0	0,048(3)	0,252(4)	1
Просторова група					P2nn			Pmnn		
Періоди елементарної комірки, нм					a = 0,38946(9 ) b = 3,1262( 1 ) c = 0,5512(5 )					
Незалежні відбиття					240			240		
Загальний ізотропний В фактор (нм <sup>2</sup> )					0,46(3)·10 <sup>-2</sup>			0,52(4)·10 <sup>-2</sup>		
Фактор недостовірності					R <sub>w</sub> = 0,064			R <sub>w</sub> = 0,071		



## Додаток В.4.

Фрагмент рентгенівських порошкових дифракційних даних для  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (Cu K $\alpha$  випромінювання).

d <sub>розра.</sub> , нм	d <sub>екс.</sub> , нм	I <sub>розра.</sub>	I <sub>екс.</sub>	hkl	d <sub>розра.</sub> , нм	d <sub>екс.</sub> , нм	I <sub>розра.</sub>	I <sub>екс.</sub>	hkl
0,4135	0,4140	252	257	051	0,2199		1	1	132
0,3908	0,3910	5	4	080	0,2162	0,2161	33	53	142
0,3865	0,3869	68	66	110	0,2159		23		092
0,3787	0,3788	30	26	061	0,2119	0,2119	42	46	1.11.1
0,3648		1	1	130	0,2117		0		152
0,3470	0,3470	32	32	071	0,2070		2	356	0.14.1
0,3306	0,3308	18	20	150	0,2067	0,2067	293		0.10.2
0,3188	0,3185	33	83	081	0,2065		77		162
0,3181		65		101	0,2046	0,2046	39	47	1.13.0
0,3164	0,3163	66	75	111	0,2015	0,2015	108	152	1.12.1
0,3126	0,3124	428	654	0.10.0	0,2009	0,2007	37		172
0,3117		203		121	0,1979	0,1980	15	19	0.11.2
0,3042	0,3042	41	40	131	0,1954		20	431	0.16.0
0,2946	0,2945	734	1000	141	0,1950		87		182
0,2939		163		091	0,1949	0,1948	30		0.15.1
0,2935		106		170	0,1947		290		200
0,2835		3	1	151	0,1932	0,1933	6	5	220
0,2756	0,2756	288	358	002	0,1918		13	1	1.13.1
0,2746		87		012	0,1893	0,1893	128	220	0.12.2
0,2719		14	616	0.10.1	0,1890		3		240
0,2715	0,2715	593		161	0,1888	0,1889	80		192
0,2714		24		022	0,1842		3	13	0.16.1
0,2665		12	9	032	0,1838	0,1838	7		1.15.0
0,2605	0,2604	19	148	0.12.0	0,1834		0		013
0,2599		0		042	0,1833		21		211
0,2592		126		190	0,1828	0,1827	91		1.14.1
0,2591	0,2591	4		171	0,1826		20	123	1.10.2
0,2526	0,2526	69	69	0.11.1	0,1825		0		023
0,2522		1		052	0,1824		9		260
0,2467	0,2464	11	10	181	0,1824		2		221
0,2436		6	1	062	0,1812		5	11	0.13.2
0,2355		12	45	0.12.1	0,1810	0,1809	4		033
0,2346	0,2349	16		191	0,1808		0		231
0,2345		8		072	0,1789		10	10	043
0,2296	0,2295	50	52	1.11.0	0,1787		3		241
0,2252		1	190	082	0,1764		4	68	1.11.2
0,2244	0,2244	170		112	0,1763	0,1763	3		053
0,2233		33		0.14.0	0,1762		55		251
0,2230	0,2230	13	68	1.10.1	0,1744		9	15	0.17.1
0,2227		30		122	0,1743	0,1743	9		1.15.1
0,2204		0	1	0.13.1	0,1743		2		280

## Додаток В.5.

Деякі міжатомні відстані та ступінь деформації октаєдрів  $\text{TiO}_6$  ( $\Delta$ ) в кристалічній структурі  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (пр.гр.  $\text{Pmnn}$ ).

Атоми	$d$ , нм	Атоми	$d$ , нм
(Ca,La)(1) - 2O(7)	0,230(3)	Ti(1) - O(4)	0,183(6)
- O(1)	0,245(5)	- O(7)	0,193(5)
- O(6)	0,253(6)	- O(9)	0,195(8)
- 2O(9)	0,270(5)	- 2O(1)	0,198(1)
- O(3)	0,277(1)	- O(2)	0,217(7)
- 2O(4)	0,282(4)	Ti(1) - $\text{O}_{\text{сеп.}}$	0,197
- 2O(2)	0,297(5)	$\Delta\text{Ti}(1)\text{O}_6$	$26 \cdot 10^{-4}$
- O(1)	0,306(5)		
(Ca,La)(1) - $\text{O}_{\text{сеп.}}$	0,270		
$\Delta(\text{Ca,La})(1)\text{O}_{12}$	$81 \cdot 10^{-4}$		
(Ca,La)(2) - 4O(2)	0,257(4)	Ti(2) - O(8)	0,184(7)
- 2O(3)	0,276(1)	- O(5)	0,200(6)
- 4O(9)	0,281(5)	- 2O(6)	0,208(2)
- 2O(1)	0,287(6)	- O(4)	0,219(6)
(Ca,La)(2) - $\text{O}_{\text{сеп.}}$	0,273	- O(7)	0,226(7)
$\Delta(\text{Ca,La})(2)\text{O}_{12}$	$19 \cdot 10^{-4}$	Ti(2) - $\text{O}_{\text{сеп.}}$	0,208
		$\Delta\text{Ti}(2)\text{O}_6$	$42 \cdot 10^{-4}$
(A,La)(3) - O(5)*	0,232(6)		
- O(6)	0,234(5)		
- 2O(5)	0,244(3)		
- 2O(8)	0,249(3)	Ti(3) - 2O(2)	0,190(6)
- O(8)*	0,255(7)	- 2O(3)	0,195(1)
- 2O(4)	0,321(5)	- 2O(9)	0,202(7)
(Ca,La)(3) - $\text{O}_{\text{сеп.}}$	0,261	Ti(3) - $\text{O}_{\text{сеп.}}$	0,196
$\Delta(\text{Ca,La})(3)\text{O}_9$	$188 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Ti}(3)\text{O}_6$	$6 \cdot 10^{-4}$

\*- Міжблочні (Ca,La) – O відстані.

Кристалографічні характеристики  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (пр. гр. P2nn, Pmnn).

По- зиція	Атом	P2nn				По- зиція	Pmnn				
		X	Y	Z	Запов- нення		X	Y	Z	Запов- нення	
4c	Sr1	0,5015(9)	0,2117(2)	0,5793(9)	0,20(4)	4 g	0,5	0,0894(2)	0,499(2)	0,20(4)	
4c	La1	0,5015(9)	0,2117(2)	0,5793(9)	0,80(4)	4 g	0,5	0,0894(2)	0,499(2)	0,80(4)	
2b	Sr2	0	0,5	0	0,20(4)	2 b	0,5	0	0	0,20(4)	
2b	La2	0	0,5	0	0,80(4)	2 b	0,5	0	0	0,80(4)	
4c	Sr3	0,007(5)	0,4100(2)	0,5091(9)	0,20(4)	4 g	0,5	0,2100(2)	0,073(2)	0,20(4)	
4c	La3	0,007(5)	0,4100(2)	0,5091(9)	0,80(4)	4 g	0,5	0,2100(2)	0,073(2)	0,80(4)	
4c	Ti1	0,4752(9)	0,3224(4)	0,554(3)	1	4 g	0	0,0950(8)	0,009(5)	1	
4c	Ti2	0,4950(8)	0,4067(4)	-0,010(2)	1	4 g	0	0,1767(7)	0,543(5)	1	
2a	Ti3	0,5	0,5	0,5	1	2 d	0	0	0,5	1	
4c	O1	0,585(9)	0,537(2)	0,245(9)	1	4 g	0,5	0,091(3)	0,005(9)	1	
4c	O2	0,450(9)	0,449(3)	0,267(9)	1	4 g	0	-0,037(3)	0,236(9)	1	
2a	O3	0	0,5	0,5	1	2 c	0,5	0	0,5	1	
4c	O4	0,016(9)	0,216(3)	0,314(8)	1	4 g	0	0,136(4)	0,25	1	
4c	O5	0,022(9)	0,125(4)	0,190(9)	1	4 g	0	0,227(2)	0,320(9)	1	
4c	O6	-0,075(9)	0,133(4)	0,765(9)	1	4 g	0,5	0,170(2)	0,431(8)	1	
4c	O7	0,490(9)	0,278(3)	0,340(8)	1	4 g	0	0,118(3)	0,680(9)	1	
4c	O8	-0,005(9)	0,327(2)	0,588(9)	1	4 g	0	0,216(2)	0,784(8)	1	
4c	O9	0,036(9)	0,408(3)	0,020(9)	1	4 g	0	0,045(3)	0,251(8)	1	
Просторова група				P2nn				Pmnn			
Періоди елементарної комірки, нм				a = 0,39101(4) b = 3,1320(3 ) c = 0,55343(5 )							
Незалежні відбиття				241				241			
Параметр текстури				1,26(4)·10 <sup>-2</sup>				0,81(6)·10 <sup>-2</sup>			
Загальний ізотропний В фактор (нм <sup>2</sup> )				τ =1,70(1), вісь текстури [010]				τ =1,54(3), вісь текстури [010]			
Фактор недостовірності				R <sub>W</sub> = 0,066				R <sub>W</sub> = 0,077			

## Додаток В.7.

Фрагмент рентгенівських порошкових дифракційних даних для  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (Cu K $\alpha$  випромінювання).

d <sub>розр.</sub> , нм	d <sub>екс.</sub> , нм	I <sub>розр.</sub>	I <sub>екс.</sub>	hkl	d <sub>розр.</sub> , нм	d <sub>екс.</sub> , нм	I <sub>розр.</sub>	I <sub>екс.</sub>	hkl
0,4519	0,4520	15	17	041	0,2236	0,2236	27	32	122
0,4147	0,4150	291	305	051	0,2209		0	1	0.13.1
0,3915		1	92	080	0,2208	0,2207	1	1	132
0,3880	0,3881	114		110	0,2170	0,2169	27	37	142
0,3797	0,3796	27	20	061	0,2166		18		092
0,3662		7	1	130	0,2125	0,2126	28	31	1.11.1
0,3479	0,3479	18	16	071	0,2125		0		152
0,3317		11	1	150	0,2074		2	329	0.14.1
0,3196		26	177	081	0,2074	0,2073	230		0.10.2
0,3193	0,3193	58		101	0,2073		75		162
0,3177	0,3174	88		111	0,2051	0,2052	33	43	1.13.0
0,3132	0,3131	316	529	0.10.0	0,2021	0,2020	76	130	1.12.1
0,3129		207		121	0,2016	0,2011	39		172
0,3054	0,3059	43	31	131	0,1984	0,1984	8	5	0.11.2
0,2957	0,2955	793	1000	141	0,1957		18	458	0.16.0
0,2946		127		091	0,1956		83		182
0,2944		95		170	0,1955	0,1955	333		200
0,2845		4	1	151	0,1954		26		0.15.1
0,2767	0,2768	344	463	002	0,1940		1	1	220
0,2756		109		012	0,1923	0,1923	7	4	1.13.1
0,2726		13	657	0.10.1	0,1899		111	195	0.12.2
0,2725		38		022	0,1897	0,1897	3		240
0,2724	0,2724	612		161	0,1895		86		192
0,2875	0,2673	14	8	031	0,1845		3	14	0.16.1
0,2610	0,2611	17	134	0120	0,1842	0,1843	5		1.15.0
0,2609		0		042	0,1842		0		013
0,2600		120		190	0,1840		2		211
0,2599	0,2599	3		171	0,1832		74	97	1.14.1
0,2532		54	48	0.11.1	0,1832		1		023
0,2531	0,2531	1		052	0,1832	0,1832	22		1.10.2
0,2475	0,2476	14	8	181	0,1831		7		260
0,2445		9	1	062	0,1831		2		221
0,2361		11	36	0.12.1	0,1817		2	1	0.13.2
0,2353	0,2357	7		072	0,1817		3	1	033
0,2353		9		191	0,1815		2	1	231
0,2302	0,2300	41	56	1.11.0	0,1796		8	13	043
0,2260		0	225	082	0,1794	0,1794	5		241
0,2253	0,2253	228		112	0,1770		7	88	053
0,2237		22	29	0.14.0	0,1770		4		1.11.2
0,2236		6		1.10.1	0,1768	0,1768	77		251

Деякі міжатомні відстані та ступінь деформації октаєдрів  $\text{TiO}_6$  ( $\Delta$ ) в кристалічній структурі  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (пр.гр. Pmnn).

АТОМИ	$d$ , нм	АТОМИ	$d$ , нм
(Sr,La)(1) - 2O(7)	0,237(2)	Ti(1) - O(4)	0,185(5)
- O(6)	0,254(4)	- O(7)	0,196(4)
- O(1)	0,274(5)	- 2O(1)	0,196(5)
- 2O(9)	0,277(6)	- O(9)	0,206(2)
- O(1)	0,280(2)	- O(2)	0,228(6)
- O(3)	0,280(3)	Ti(1) - $\text{O}_{\text{сер.}}$	0,201
- 2O(4)	0,280(4)	$\Delta\text{Ti}(1)\text{O}_6$	$45 \cdot 10^{-4}$
- 2O(2)	0,295(6)		
(Sr,La)(1) - $\text{O}_{\text{сер.}}$	0,272		
$\Delta(\text{Sr,La})(1)\text{O}_{12}$	$47 \cdot 10^{-4}$		
(Sr,La)(2) - 4O(2)	0,262(3)	Ti(2) - O(8)	0,182(5)
- 2O(3)	0,277(1)	- O(7)	0,199(4)
- 4O(9)	0,278(4)	- O(5)	0,201(3)
- 2O(1)	0,284(5)	- 2O(6)	0,206(4)
(Sr,La)(2) - $\text{O}_{\text{сер.}}$	0,274	- O(4)	0,206(6)
$\Delta(\text{Sr,La})(2)\text{O}_{12}$	$10 \cdot 10^{-4}$	Ti(2) - $\text{O}_{\text{сер.}}$	0,200
		$\Delta\text{Ti}(2)\text{O}_6$	$18 \cdot 10^{-4}$
(Sr,La)(3) - O(6)	0,235(5)		
- O(5)*	0,241(4)		
- 2O(5)	0,245(2)	Ti(3) - 2O(2)	0,186(5)
- 2O(8)	0,253(1)	- 2O(3)	0,196(2)
- O(8)*	0,260(5)	- 2O(9)	0,197(5)
- 2O(4)	0,319(4)	Ti(3) - $\text{O}_{\text{сер.}}$	0,193
(Sr,La)(3) - $\text{O}_{\text{сер.}}$	0,263	$\Delta\text{Ti}(3)\text{O}_6$	$7 \cdot 10^{-4}$
$\Delta(\text{Sr,La})(3)\text{O}_9$	$135 \cdot 10^{-4}$		

\*- Міжблочні (Sr,Ln) – O відстані.

## Додаток В.9.

Кристалографічні характеристики  $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ), (пр. гр.  $\text{P2}_1/\text{b}$ ).

По- зиція	Атом	Запов- нення	$\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$			$\text{CaNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$		
			$X$	$Y$	$Z$	$X$	$Y$	$Z$
4e	Ca1	0,19(2)	0,353(5)	0,2062(3)	0,547(2)	0,356(2)	0,2049(2)	0,544(1)
4e	Ln1	0,81(2)	0,353(5)	0,2062(3)	0,547(2)	0,356(2)	0,2049(2)	0,544(1)
4e	Ca2	0,08(2)	0,858(4)	0,2155(3)	0,604(1)	0,864(2)	0,2188(2)	0,603(1)
4e	Ln2	0,92(2)	0,858(4)	0,2155(3)	0,604(1)	0,864(2)	0,2188(2)	0,603(1)
4e	Ca3	0,23(2)	0,25	0,5	-0,003(4)	0,25	0,5	-0,009(3)
4e	Ln3	0,77(2)	0,25	0,5	-0,003(4)	0,25	0,5	-0,009(3)
4e	Ca4	0,20(2)	0,206(6)	0,4107(6)	0,497(4)	0,200(2)	0,4117(3)	0,494(2)
4e	Ln4	0,80(2)	0,206(6)	0,4107(6)	0,497(4)	0,200(2)	0,4117(3)	0,494(2)
4e	Ca5	0,30(2)	0,703(7)	0,4106(6)	0,498(4)	0,697(2)	0,4072(3)	0,504(2)
4e	Ln5	0,70(2)	0,703(7)	0,4106(6)	0,498(4)	0,697(2)	0,4072(3)	0,504(2)
4e	Ti1	1	0,410(7)	0,3211(2)	0,541(3)	0,390(4)	0,3214(2)	0,549(2)
4e	Ti2	1	0,912(8)	0,3211(2)	0,541(3)	0,901(6)	0,3214(2)	0,549(2)
4e	Ti3	1	0,456(9)	0,4062(3)	0,993(2)	0,448(6)	0,4080(2)	0,000(2)
4e	Ti4	1	0,950(9)	0,4062(3)	0,993(2)	0,948(5)	0,4080(2)	0,000(2)
2a	Ti5	1	0	0,5	0,5	0	0,5	0,5
2d	Ti6	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
4e	O1	1	0,502(2)	0,537(4)	0,197(5)	0,502(6)	0,537(4)	0,197(3)
4e	O2	1	0,995(5)	0,537(3)	0,197(4)	0,995(7)	0,537(3)	0,197(4)
4e	O3	1	0	0,452(2)	0,305(3)	0	0,452(3)	0,305(3)
4e	O4	1	0,5	0,452(2)	0,305(3)	0,5	0,452(5)	0,305(5)
4e	O5	1	0,25	0,5	0,435(4)	0,25	0,5	0,435(3)
4e	O6	1	0,086(4)	0,210(3)	0,325(5)	0,086(4)	0,210(2)	0,325(7)
4e	O7	1	0,627(7)	0,210(1)	0,325(6)	0,627(4)	0,206(2)	0,340(4)
4e	O8	1	0,058(3)	0,119(2)	0,176(3)	0,063(5)	0,120(3)	0,172(5)
4e	O9	1	0,570(8)	0,121(3)	0,193(8)	0,588(7)	0,120(4)	0,209(3)
4e	O10	1	0,090(1)	0,135(4)	0,730(2)	0,096(2)	0,136(1)	0,720(8)
4e	O11	1	0,567(6)	0,133(2)	0,740(7)	0,580(9)	0,135(1)	0,732(7)
4e	O12	1	0,400(5)	0,275(5)	0,320(2)	0,400(3)	0,275(5)	0,321(6)
4e	O13	1	0,860(9)	0,275(5)	0,320(4)	0,849(8)	0,275(4)	0,321(2)
4e	O14	1	0,158(5)	0,334(4)	0,590(9)	0,150(7)	0,334(3)	0,590(4)
4e	O15	1	0,655(3)	0,333(5)	0,570(5)	0,640(4)	0,329(6)	0,560(7)
4e	O16	1	0,204(4)	0,400(6)	0,029(2)	0,204(5)	0,400(2)	0,029(3)
4e	O17	1	0,704(7)	0,408(3)	0,029(2)	0,704(5)	0,408(7)	0,029(2)
Сполука					$\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$		$\text{CaNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	
Просторова група					$\text{P2}_1/\text{b}$ (no 14)		$\text{P2}_1/\text{b}$ (no 14)	
Періоди елементарної комірки, нм					a = 0,7709(2) b = 3,1468(9) c = 0,5471(1) $\angle\gamma = 97,03(3)$		a = 0,76853(7) b = 3,1480(3) c = 0,54565(8) $\angle\gamma = 97,036(5)$	
Незалежні відбиття					543		539	
Загальний ізотропний В фактор ( $\text{nm}^2$ )					$0,10(2) \cdot 10^{-2}$		$0,34(2) \cdot 10^{-2}$	
Параметр текстури					1,35(1), вісь текстури [010]		1,67(1), вісь текстури [010]	
Фактор недостовірності					$R_W = 0,077$		$R_W = 0,075$	

## Додаток В.10.

Фрагмент рентгенівських порошкових дифракційних даних для  $\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (Cu K $\alpha$  випромінювання).

d <sub>рознр.</sub> , нм	d <sub>екс.</sub> , нм	I <sub>рознр.</sub>	I <sub>екс.</sub>	hkl	d <sub>рознр.</sub> , нм	d <sub>екс.</sub> , нм	I <sub>рознр.</sub>	I <sub>екс.</sub>	hkl
0,4202	0,4200	4	7	121	0,2813	-	3	1	241
0,4202		3		-131	0,2813	-	4	1	-261
0,4116	0,4119	288	290	051	0,2775	-	1	1	1.10.0
0,4078	-	1	1	160	0,2736	0,2733	330	412	002
0,3991	-	0	1	131	0,2725		76		012
0,3991	-	1	1	-141	0,2712		15		0.10.1
0,3904	0,3900	2	4	080	0,2696		309	644	251
0,3825	0,3827	34	61	200	0,2696	0,2695	310		-271
0,3825		35		-220	0,2695		33		022
0,3771	0,3770	27	32	061	0,2647	0,2647	7	28	191
0,3753		8		141	0,2647		3		-1.10.1
0,3753		1		-151	0,2646		24		032
0,3664	-	5	1	-180	0,2603	0,2603	17	27	0.12.0
0,3615	-	0	1	220	0,2582		1	127	042
0,3614	-	1	1	-240	0,2579		58		280
0,3508	-	0	1	151	0,2579	0,2579	62		-2.10.0
0,3508	-	0	1	-161	0,2576		2		102
0,3458	0,3463	21	37	071	0,2576		1		-112
0,3317	-	0	1	180	0,2574		0		261
0,3280		4	10	240	0,2574		1		-281
0,3280		11		-260	0,2567		0		-320
0,3269		4		161	0,2561		2		-1.12.0
0,3269		2		-171	0,2558		4		112
0,3178	-	33	31	081	0,2558		5		-122
0,3151	0,3147	56	517	-211	0,2550	-	0	1	300
0,3135		35		201	0,2525		0	76	122
0,3135		37		-221	0,2525		7		-132
0,3123	0,3123	372		0.10.0	0,2520	0,2519	55		0.11.1
0,3089		98	193	211	0,2517		0		-340
0,3089	0,3088	110		-231	0,2506		7		052
0,3044	-	2	1	171	0,2477	-	0	1	132
0,3044	-	1	1	-181	0,2477	-	7	1	-142
0,3024		4	30	-1.10.0	0,2475	-	0	1	1.10.1
0,3016		10		221	0,2475	-	0	1	-1.11.1
0,3016	0,3011	13		-241	0,2469	-	0	1	320
0,2930		161	1000	091	0,2452	0,2452	5	5	271
0,2922	0,2923	375		231	0,2452		4		-291
0,2922		380		-251	0,2422	0,2420	4	5	062
0,2917		58		260	0,2417		2		142
0,2917		37		-280	0,2417		2		-152
0,2836	0,2837	2	6	181	0,2410	-	0	1	-360
0,2836		2		-191	0,2377	-	1	1	1.12.0

## Додаток В.11.

Фрагмент рентгенівських порошкових дифракційних даних для  $\text{CaNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (Cu K $\alpha$  випромінювання).

d <sub>рознр.</sub> , нм	d <sub>екс.</sub> , нм	I <sub>рознр.</sub>	I <sub>екс.</sub>	hkl	d <sub>рознр.</sub> , нм	d <sub>екс.</sub> , нм	I <sub>рознр.</sub>	I <sub>екс.</sub>	hkl
0,4192	0,4192	6	12	-131	0,2833	-	4	1	181
0,4191		4		121	0,2807	-	3	1	-261
0,4110	0,4118	282	292	051	0,2807	-	3	1	241
0,4074		2		160	0,2774	-	0	1	1.10.0
0,3982	-	2	1	-141	0,2728	0,2728	360	459	002
0,3982	-	0	1	131	0,2718	0,2716	89		012
0,3905	-	1	1	080	0,2711		16		0.10.1
0,3814	0,3814	37	65	-220	0,2690	0,2690	322	613	-271
0,3814		39		200	0,2690		255		251
0,3767	0,3762	22	20	061	0,2688		32		022
0,3746		2		-151	0,2645		2	36	-1.10.1
0,3746		6		141	0,2644	0,2644	16		191
0,3663	-	6	1	-180	0,2639		21		032
0,3606	-	1	1	-240	0,2604	0,2605	19	35	0.12.0
0,3605	-	0	1	220	0,2576		64	136	-2.10.0
0,3503	-	0	1	-161	0,2576		0		042
0,3502	-	0	1	151	0,2575	0,2575	69		280
0,3455	0,3460	23	24	071	0,2570		1		-281
0,3315	-	0	1	180	0,2569		1		-112
0,3274		15	46	-260	0,2569		2		102
0,3273		1		240	0,2569		0		261
0,3265	0,3266	9		-171	0,2562		8	27	-1.12.0
0,3265		7		161	0,2560		0		-320
0,3176	-	30	34	081	0,2552	0,2553	7		-122
0,3142	0,3141	56	70	-211	0,2552		10		112
0,3126		37		-221	0,2542	-	0	1	300
0,3126	0,3126	39	388	201	0,2519		51	55	0.11.1
0,3124		312		0.10.0	0,2518	0,2519	10		-132
0,3080	0,3081	120	214	-231	0,2518		0		122
0,3080		95		211	0,2510	0,2503	1	5	-340
0,3041	0,3050	1	13	-181	0,2500		6		052
0,3041		7		171	0,2474		3	5	-1.11.1
0,3024	-	5	1	-1.10.0	0,2473		1		1.10.1
0,3008	0,3009	14	29	-241	0,2471	0,2472	8		-142
0,3008		14		221	0,2471		0		132
0,2929	0,2929	128	1000	091	0,2462		0		320
0,2915	0,2915	329		-251	0,2448	-	8	1	-291
0,2914		470		231	0,2448	-	4	1	271
0,2913		36		-280	0,2417	-	5	1	062
0,2911		42		260	0,2411	-	3	1	-152
0,2834	-	3	1	-191	0,2411	-	3	1	142



Деякі міжатомні відстані та ступінь деформації поліедрів  $\text{MeO}_n$  ( $\Delta$ ) в кристалічній структурі  $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ).

Атоми	Ln = Pr	Ln = Nd	Атоми	Ln = Pr	Ln = Nd
	$d$ , нм	$d$ , нм		$d$ , нм	$d$ , нм
(A,Ln)(1) - O(12)	0,244(3)	0,243(3)	Ti(1) - O(7)	0,184(2)	0,181(1)
(A,Ln)(1) - O(13)	0,235(3)	0,232(1)	- O(15)	0,189(1)	0,191(1)
(A,Ln)(1) - O(7)	0,243(3)	0,236(3)	- O(12)	0,188(1)	0,192(1)
(A,Ln)(1) - O(6)	0,241(3)	0,242(2)	- O(9)	0,199(2)	0,203(2)
(A,Ln)(1) - O(12)*	0,249(1)	0,252(4)	- O(11)	0,218(1)	0,220(2)
(A,Ln)(1) - O(15)	0,288(1)	0,285(1)	- O(14)	0,205(1)	0,195(1)
(A,Ln)(1) - O(7)*	0,303(1)	0,322(2)	Ti(1) - O <sub>сеп.</sub>	0,197	0,197
(A,Ln)(1) - O(10)	0,300(2)	0,293(1)	$\Delta\text{Ti}(1)\text{O}_6$	$35 \cdot 10^{-4}$	$38 \cdot 10^{-4}$
(A,Ln)(1) - O(15)	0,311(1)	0,301(1)			
(A,Ln)(1) - O(11)	0,317(2)	0,313(2)			
(A,Ln)(1) - O <sub>сеп.</sub>	0,273	0,272			
$\Delta(\text{A,Ln})(1)\text{O}_{10}$	$134 \cdot 10^{-4}$	$144 \cdot 10^{-4}$			
(A,Ln)(2) - O(6)	0,235(2)	0,232(1)	Ti(2) - O(6)	0,184(2)	0,181(3)
(A,Ln)(2) - O(13)	0,246(3)	0,249(2)	- O(13)	0,189(2)	0,192(1)
(A,Ln)(2) - O(7)	0,234(2)	0,232(2)	- O(14)	0,191(1)	0,192(1)
(A,Ln)(2) - O(13)*	0,243(1)	0,237(2)	- O(8)	0,201(1)	0,195(1)
(A,Ln)(2) - O(12)	0,236(3)	0,238(3)	- O(10)	0,219(2)	0,224(1)
(A,Ln)(2) - O(6) *	0,263(1)	0,253(1)	- O(15)	0,207(1)	0,205(2)
(A,Ln)(2) - O(14)	0,307(1)	0,313(1)	Ti(2) - O <sub>сеп.</sub>	0,199	0,198
(A,Ln)(2) - O(14)	0,321(1)	0,325(1)	$\Delta\text{Ti}(2)\text{O}_6$	$36 \cdot 10^{-4}$	$46 \cdot 10^{-4}$
(A,Ln)(2) - O(11)	0,330(2)	0,329(3)			
(A,Ln)(2) - O(10)	0,335(2)	0,339(2)			
(A,Ln)(2) - O <sub>сеп.</sub>	0,275	0,275			
$\Delta(\text{A,Ln})(2)\text{O}_{10}$	$219 \cdot 10^{-4}$	$247 \cdot 10^{-4}$			
(A,Ln)(3) - O(5)	0,240(2)	0,242(2)	Ti(3) - O(11)	0,183(1)	0,185(1)
(A,Ln)(3) - O(1)	0,240(1)	0,241(3)	- O(9)	0,185(1)	0,182(1)
(A,Ln)(3) - O(2)	0,235(1)	0,233(2)	- O(17)	0,192(2)	0,197(2)
(A,Ln)(3) - O(2)	0,264(1)	0,265(3)	- O(16)	0,194(2)	0,187(2)
(A,Ln)(3) - O(1)	0,258(1)	0,257(3)	- O(4)	0,223(1)	0,216(1)
(A,Ln)(3) - O(3)	0,285(1)	0,287(2)	- O(1)	0,206(1)	0,203(2)
(A,Ln)(3) - O(4)	0,283(1)	0,281(2)	Ti(3) - O <sub>сеп.</sub>	0,197	0,195
(A,Ln)(3) - O(17)	0,288(1)	0,288(2)	$\Delta\text{Ti}(3)\text{O}_6$	$48 \cdot 10^{-4}$	$37 \cdot 10^{-4}$
(A,Ln)(3) - O(3)	0,307(1)	0,306(3)			
(A,Ln)(3) - O(4)	0,309(1)	0,311(2)			
(A,Ln)(3) - O(16)	0,313(1)	0,313(1)			
(A,Ln)(3) - O(5)	0,307(2)	0,303(1)			
(A,Ln)(3) - O <sub>сеп.</sub>	0,277	0,277			
$\Delta(\text{A,Ln})(3)\text{O}_{12}$	$101 \cdot 10^{-4}$	$100 \cdot 10^{-4}$			

## Додаток В.12. (продовження)

Атоми	Ln = Pr	Ln = Nd	Атоми	Ln = Pr	Ln = Nd
	$d$ , нм	$d$ , нм		$d$ , нм	$d$ , нм
(A,Ln)(4) - O(14)	0,245(2)	0,248(1)	- O(8)	0,191(1)	0,199(2)
(A,Ln)(4) - O(8)	0,235(4)	0,235(3)	- O(16)	0,200(1)	0,202(1)
(A,Ln)(4) - O(3)	0,242(4)	0,234(2)	- O(17)	0,191(2)	0,189(1)
(A,Ln)(4) - O(16)	0,258(2)	0,257(1)	- O(2)	0,207(2)	0,204(2)
(A,Ln)(4) - O(11)	0,274(3)	0,277(2)	- O(3)	0,224(2)	0,216(1)
(A,Ln)(4) - O(4)	0,268(4)	0,269(2)	Ti(4) - O <sub>сеп.</sub>	0,199	0,199
(A,Ln)(4) - O(5)	0,281(2)	0,278(2)	$\Delta$ Ti(4)O <sub>6</sub>	$45 \cdot 10^{-4}$	$29 \cdot 10^{-4}$
(A,Ln)(4) - O(10)	0,294(3)	0,297(2)			
(A,Ln)(4) - O(16)	0,293(2)	0,294(1)			
(A,Ln)(4) - O(2)	0,292(3)	0,288(3)			
(A,Ln)(4) - O(1)	0,311(3)	0,313(4)			
(A,Ln)(4) - O <sub>сеп.</sub>	0,269	0,269			
$\Delta$ (A,Ln)(4)O <sub>12</sub>	$85 \cdot 10^{-4}$	$94 \cdot 10^{-4}$	Ti(5) - 2O(3)	0,185(1)	0,186(1)
			- 2O(5)	0,196(1)	0,195(2)
(A,Ln)(5) - O(8)	0,237(5)	0,232(3)	- 2O(2)	0,203(1)	0,203(1)
(A,Ln)(5) - O(15)	0,246(2)	0,247(1)	Ti(5) - O <sub>сеп.</sub>	0,195	0,195
(A,Ln)(5) - O(9)	0,246(2)	0,252(2)	$\Delta$ Ti(5)O <sub>6</sub>	$14 \cdot 10^{-4}$	$13 \cdot 10^{-4}$
(A,Ln)(5) - O(4)	0,240(4)	0,244(2)			
(A,Ln)(5) - O(17)	0,256(2)	0,259(1)			
(A,Ln)(5) - O(3)	0,270(4)	0,278(2)			
(A,Ln)(5) - O(10)	0,270(4)	0,270(2)			
(A,Ln)(5) - O(5)	0,282(2)	0,292(2)			
(A,Ln)(5) - O(11)	0,274(4)	0,279(3)			
(A,Ln)(5) - O(17)	0,291(2)	0,287(1)	Ti(6) - 2O(4)	0,185(1)	0,186(1)
(A,Ln)(5) - O(1)	0,294(4)	0,296(3)	- 2O(5)	0,196(1)	0,195(2)
(A,Ln)(5) - O(2)	0,316(4)	0,322(2)	- 2O(1)	0,202(1)	0,202(1)
(A,Ln)(5) - O <sub>сеп.</sub>	0,269	0,272	Ti(6) - O <sub>сеп.</sub>	0,194	0,194
$\Delta$ (A,Ln)(5)O <sub>12</sub>	$76 \cdot 10^{-4}$	$83 \cdot 10^{-4}$	$\Delta$ Ti(6)O <sub>6</sub>	$13 \cdot 10^{-4}$	$11 \cdot 10^{-4}$

\*- Міжблочні (A,Ln) – O відстані.

Кристалографічні характеристики  $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (пр. гр.  $P2_1/b$ )

Позиція	Атом	$\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$			
		X	Y	Z	Заповнення
4e	Sr1	0,350(5)	0,2040(4)	0,561(3)	0,20(2)
4e	Pr1	0,350(5)	0,2040(4)	0,561(3)	0,80(2)
4e	Sr2	0,859(5)	0,2151(6)	0,600(2)	0,20(2)
4e	Pr2	0,859(5)	0,2151(6)	0,600(2)	0,80(2)
4e	Sr3	0,25	0,5	0,007(6)	0,20(2)
4e	Pr3	0,25	0,5	0,007(6)	0,80(2)
4e	Sr4	0,214(5)	0,4104(2)	0,507(1)	0,20(2)
4e	Pr4	0,214(5)	0,4104(2)	0,507(1)	0,80(2)
4e	Sr5	0,715(4)	0,4104(2)	0,507(1)	0,20(2)
4e	Pr5	0,715(4)	0,4104(2)	0,507(1)	0,80(2)
4e	Ti1	0,415(8)	0,3192(6)	0,547(4)	1
4e	Ti2	0,913(9)	0,3192(6)	0,547(4)	1
4e	Ti3	0,454(8)	0,4021(7)	0,014(4)	1
4e	Ti4	0,951(8)	0,4021(7)	0,014(4)	1
2a	Ti5	0	0,5	0,5	1
2d	Ti6	0,5	0,5	0,5	1
4e	O1	0,507(4)	0,536(8)	0,201(5)	1
4e	O2	0,010(6)	0,537(5)	0,195(4)	1
4e	O3	0	0,453(2)	0,304(7)	1
4e	O4	0,5	0,452(4)	0,310(8)	1
4e	O5	0,25	0,5	0,434(1)	1
4e	O6	0,090(3)	0,212(6)	0,324(4)	1
4e	O7	0,617(4)	0,213(1)	0,321(2)	1
4e	O8	0,061(2)	0,121(2)	0,199(7)	1
4e	O9	0,557(7)	0,120(3)	0,191(6)	1
4e	O10	0,075(2)	0,137(4)	0,755(6)	1
4e	O11	0,580(5)	0,135(2)	0,770(3)	1
4e	O12	0,412(8)	0,276(6)	0,320(9)	1
4e	O13	0,873(9)	0,276(6)	0,316(9)	1
4e	O14	0,156(8)	0,334(5)	0,600(9)	1
4e	O15	0,646(7)	0,336(2)	0,590(7)	1
4e	O16	0,202(8)	0,401(4)	0,037(8)	1
4e	O17	0,702(9)	0,408(4)	0,029(9)	1
Періоди елементарної комірки (нм)				a = 0,7733(2) b = 3,1510(7) c = 0,5484(1) $\angle\gamma = 97,05(2)$	
Незалежні відбиття				546	
Загальний ізотропний В фактор (нм <sup>2</sup> )				$1,52(3) \cdot 10^{-2}$	
Параметр текстури				$\tau = 2,04(1)$ , вісь текстури [010]	
Фактор недостовірності				$R_W = 0,082$	

## Додаток В.14.

Фрагмент рентгенівських порошкових дифракційних даних для  $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (Cu K $\alpha$  випромінювання).

d <sub>розра.</sub> , нм	d <sub>екс.</sub> , нм	I <sub>розра.</sub>	I <sub>екс.</sub>	hkl	d <sub>розра.</sub> , нм	d <sub>екс.</sub> , нм	I <sub>розра.</sub>	I <sub>екс.</sub>	hkl
0,4212		1	1	-131	0,2841		1	1	-191
0,4212		0	1	121	0,2841		3	1	181
0,4123	0,4136	326	319	051	0,2821		2	1	-261
0,4085		2	1	160	0,2821		2	1	241
0,4000		2	1	-141	0,2779		1	1	1.10.0
0,4000		0	1	131	0,2742	0,2741	353	481	002
0,3909		1	1	080	0,2731		120		012
0,3838	0,3843	61	93	-220	0,2716		9	652	0101
0,3838		69		200	0,2702		286		-271
0,3778	0,2779	26	6	061	0,2702	0,2702	315		251
0,3761		3	1	-151	0,2701		45		022
0,3761		4	1	141	0,2652		10	1	032
0,3670		3	1	-180	0,2651		1	1	-1.10.1
0,3625	0,3626	0	3	-240	0,2651		6	1	191
0,3625		3		220	0,2606	0,2607	12	23	0120
0,3516		0	1	-161	0,2587		1	1	042
0,3516		0	1	151	0,2584		50	82	-2.10.0
0,3463		2	4	071	0,2584	0,2584	37		280
0,3322		0	1	180	0,2582		1		-112
0,3289	0,3290	5	11	-260	0,2582		1		102
0,3289		3		240	0,2580		3		-281
0,3276		4	1	-171	0,2580		0		261
0,3276		1	1	161	0,2576		0		-320
0,3183	0,3174	22	149	081	0,2565		2		-1.12.0
0,3160	0,3154	51		-211	0,2565		4		-122
0,3144		36		-221	0,2565		1		112
0,3144		32		201	0,2558		0		300
0,3127	0,3129	301	322	0.10.0	0,2531		2	42	-132
0,3097	0,3102	85	189	-231	0,2531		0		122
0,3097		117		211	0,2525	0,2525	0		-340
0,3050		0	1	-181	0,2524		39		0.11.1
0,3050		4	1	171	0,2511		5		052
0,3029		4	1	-1.10.0	0,2482		3	1	-142
0,3024		29	44	-241	0,2482		1	1	132
0,3024	0,3015	15		221	0,2479		0	1	-1.11.1
0,2935	0,2934	115	1000	091	0,2479		0	1	1.10.1
0,2930		455		-251	0,2477		0	1	320
0,2930		343		231	0,2457	0,2457	0	5	-291
0,2924		28		-280	0,2457		5		271
0,2924		57		260	0,2427		6	1	062

## Додаток В.15.

Деякі міжатомні відстані та ступінь деформації поліедрів  $\text{MeO}_n$  ( $\Delta$ ) в кристалічній структурі  $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ .

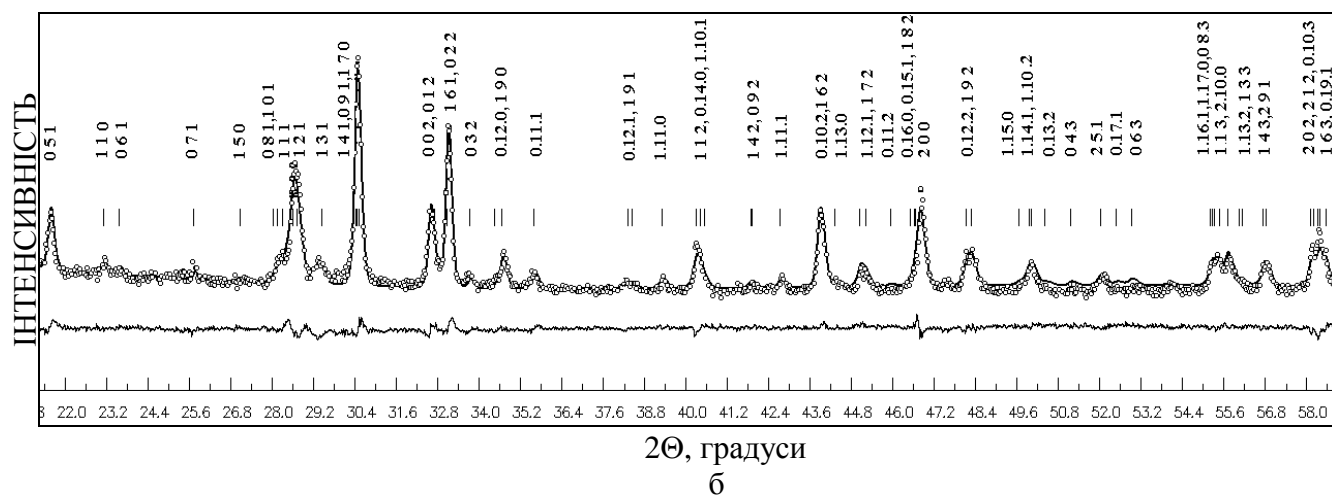
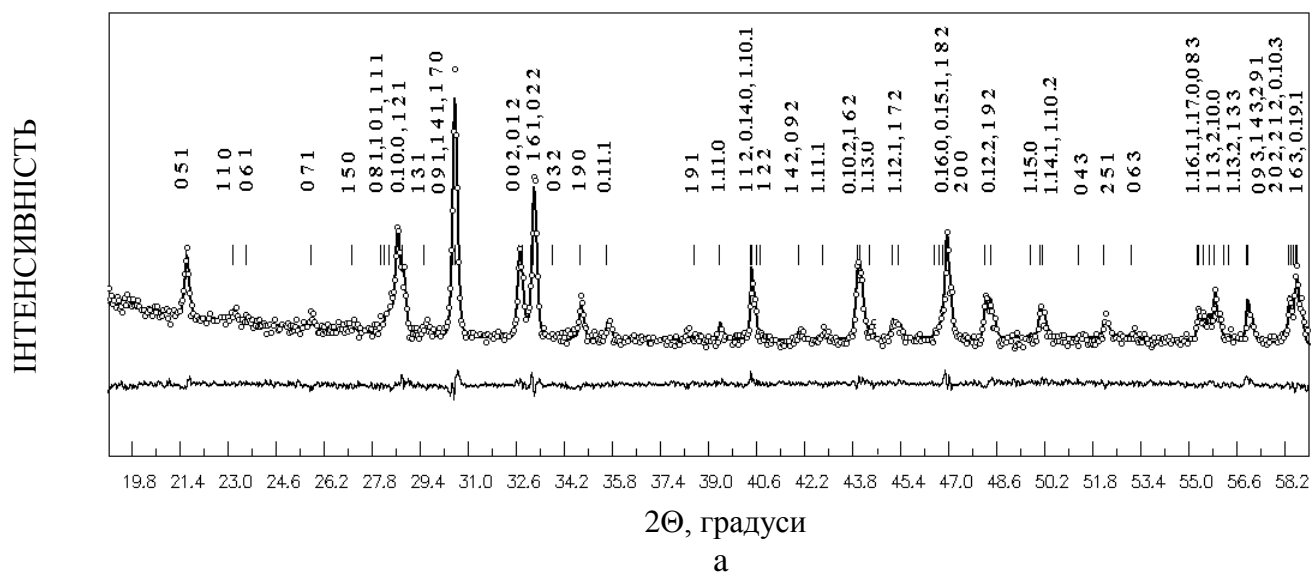
Атоми	$d$ , нм	Атоми	$d$ , нм
(Sr,Pr)(1) - O(12)	0,235(2)	(Sr,Pr)(5) - O(4)	0,249(4)
(Sr,Pr)(1) - O(13)	0,237(2)	(Sr,Pr)(5) - O(17)	0,262(3)
(Sr,Pr)(1) - O(7)	0,244(3)	(Sr,Pr)(5) - O(3)	0,268(2)
(Sr,Pr)(1) - O(6)	0,244(3)	(Sr,Pr)(5) - O(10)	0,271(2)
(Sr,Pr)(1) - O(12)*	0,262(3)	(Sr,Pr)(5) - O(5)	0,282(1)
(Sr,Pr)(1) - O(15)	0,288(1)	(Sr,Pr)(5) - O(11)	0,286(3)
(Sr,Pr)(1) - O(7) *	0,297(2)	(Sr,Pr)(5) - O(17)	0,287(3)
(Sr,Pr)(1) - O(10)	0,300(1)	(Sr,Pr)(5) - O(1)	0,301(4)
(Sr,Pr)(1) - O(15)	0,316(1)	(Sr,Pr)(5) - O(2)	0,301(3)
(Sr,Pr)(1) - O(11)	0,319(3)	(Sr,Pr)(5) - O <sub>сеп.</sub>	0,269
(Sr,Pr)(1) - O <sub>сеп.</sub>	0,274	$\Delta(\text{Sr,Pr})(5)\text{O}_{12}$	$71 \cdot 10^{-4}$
$\Delta(\text{Sr,Pr})(1)\text{O}_{10}$	$133 \cdot 10^{-4}$		
(Sr,Pr)(2) - O(6)	0,235(3)	Ti(1) - O(7)	0,181(2)
(Sr,Pr)(2) - O(13)	0,237(3)	- O(15)	0,182(2)
(Sr,Pr)(2) - O(7)	0,241(4)	- O(12)	0,184(2)
(Sr,Pr)(2) - O(13)*	0,246(2)	- O(9)	0,206(2)
(Sr,Pr)(2) - O(12)	0,247(3)	- O(11)	0,209(2)
(Sr,Pr)(2) - O(6) *	0,258(4)	- O(14)	0,213(2)
(Sr,Pr)(2) - O(14)	0,314(3)	Ti(1) - O <sub>сеп.</sub>	0,196
(Sr,Pr)(2) - O(14)	0,314(2)	$\Delta\text{Ti}(1)\text{O}_6$	$49 \cdot 10^{-4}$
(Sr,Pr)(2) - O(11)	0,325(3)		
(Sr,Pr)(2) - O(10)	0,325(2)	Ti(2) - O(6)	0,182(2)
(Sr,Pr)(2) - O <sub>сеп.</sub>	0,274	- O(13)	0,186(1)
$\Delta(\text{Sr,Pr})(2)\text{O}_{10}$	$188 \cdot 10^{-4}$	- O(14)	0,190(1)
(Sr,Pr)(3) - O(5)	0,234(2)	- O(8)	0,205(1)
(Sr,Pr)(3) - O(1)	0,242(3)	- O(10)	0,211(2)
(Sr,Pr)(3) - O(2)	0,246(3)	- O(15)	0,221(2)
(Sr,Pr)(3) - O(2)	0,253(4)	Ti(2) - O <sub>сеп.</sub>	0,199
(Sr,Pr)(3) - O(1)	0,258(2)	$\Delta\text{Ti}(2)\text{O}_6$	$51 \cdot 10^{-4}$
(Sr,Pr)(3) - O(3)	0,280(2)		
(Sr,Pr)(3) - O(4)	0,288(2)	Ti(3) - O(11)	0,182(1)
(Sr,Pr)(3) - O(17)	0,289(1)	- O(9)	0,190(1)
(Sr,Pr)(3) - O(3)	0,308(2)	- O(17)	0,191(2)
(Sr,Pr)(3) - O(4)	0,308(2)	- O(16)	0,194(2)
(Sr,Pr)(3) - O(16)	0,311(1)	- O(4)	0,226(1)
(Sr,Pr)(3) - O(5)	0,314(1)	- O(1)	0,226(3)
(Sr,Pr)(3) - O <sub>сеп.</sub>	0,278	Ti(3) - O <sub>сеп.</sub>	0,202
$\Delta(\text{Sr,Pr})(3)\text{O}_{12}$	$105 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Ti}(3)\text{O}_6$	$77 \cdot 10^{-4}$
(Sr,Pr)(4) - O(9)	0,235(4)		
		Ti(4) - O(10)	0,180(1)
		- O(8)	0,188(2)
		- O(16)	0,195(2)

## Додаток В.15. (продовження)

(Sr,Pr)(4) - O(14)	0,245(2)	- O(17)	0,196(2)
(Sr,Pr)(4) - O(8)	0,247(3)	- O(2)	0,223(2)
(Sr,Pr)(4) - O(3)	0,252(2)	- O(3)	0,226(1)
(Sr,Pr)(4) - O(16)	0,260(1)	Ti(4) - O <sub>сеп.</sub>	0,201
(Sr,Pr)(4) - O(11)	0,262(3)	$\Delta$ Ti(4)O <sub>6</sub>	$73 \cdot 10^{-4}$
(Sr,Pr)(4) - O(4)	0,266(1)		
(Sr,Pr)(4) - O(5)	0,283(1)	Ti(5) - 2O(3)	0,182(2)
(Sr,Pr)(4) - O(10)	0,288(2)	- 2O(5)	0,197(2)
(Sr,Pr)(4) - O(16)	0,292(1)	- 2O(2)	0,203(1)
(Sr,Pr)(4) - O(2)	0,302(2)	Ti(5) - O <sub>сеп.</sub>	0,194
(Sr,Pr)(4) - O(1)	0,302(4)	$\Delta$ Ti(5)O <sub>6</sub>	$21 \cdot 10^{-4}$
(Sr,Pr)(4) - O <sub>сеп.</sub>	0,270		
$\Delta$ (Sr,Pr)(4)O <sub>12</sub>	$68 \cdot 10^{-4}$	Ti(6) - 2O(4)	0,184(1)
		- 2O(5)	0,197(2)
(Sr,Pr)(5) - O(8)	0,235(4)	- 2O(1)	0,200(1)
(Sr,Pr)(5) - O(15)	0,238(2)	Ti(6) - O <sub>сеп.</sub>	0,194
(Sr,Pr)(5) - O(9)	0,242(2)	$\Delta$ Ti(6)O <sub>6</sub>	$13 \cdot 10^{-4}$

---

\*- Міжблочні (Sr,Ln) – O відстані.



Фрагмент дифрактограм (а -  $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ , б -  $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ )

(експеримент - кружечки, розрахунок - суцільна лінія) ( $\text{Cu K}\alpha$  випромінювання).

## Додаток В.17.

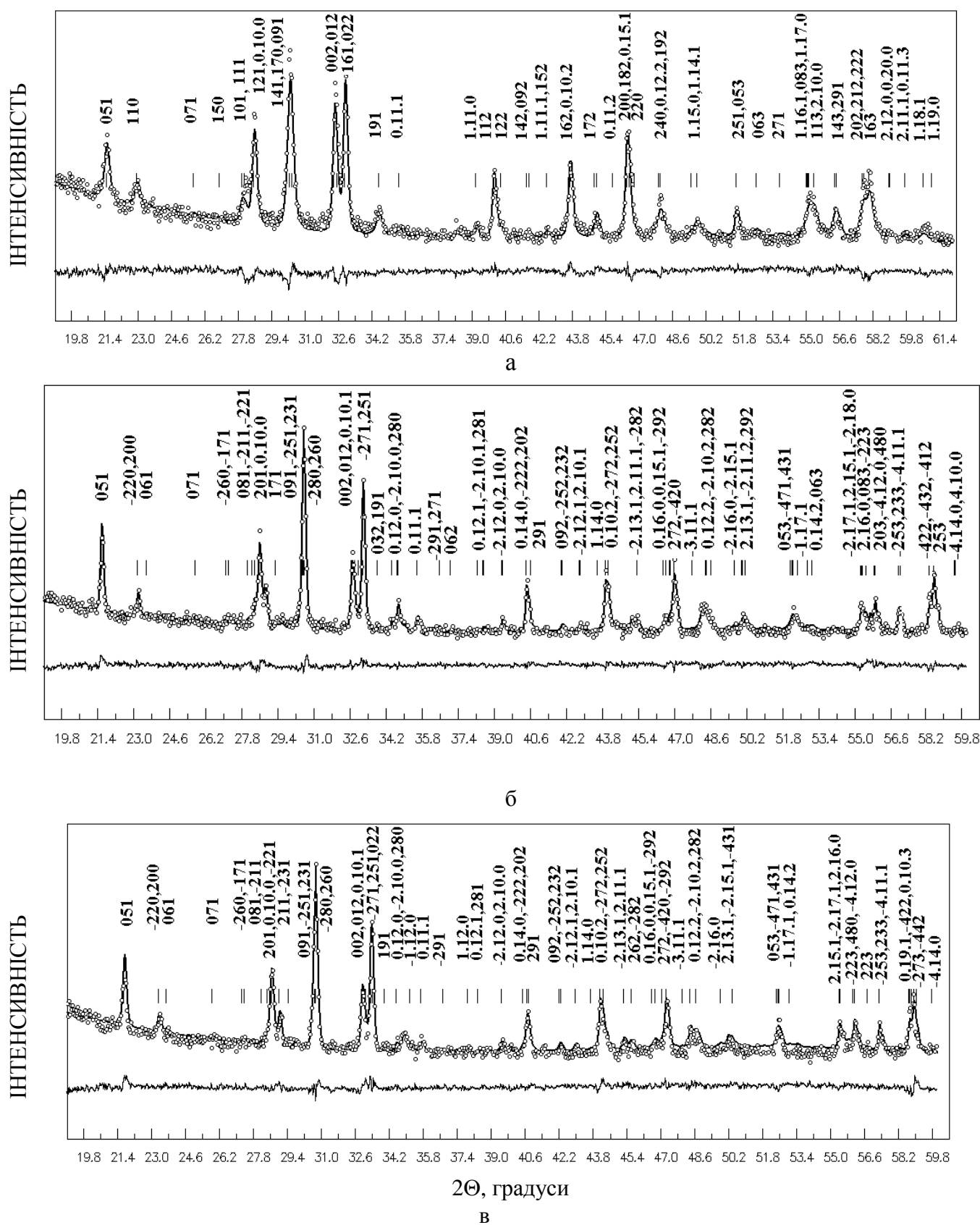
Кристалографічні характеристики  $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$  і  $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (пр. гр.  $P2_{1n}$ ).

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 ( $\text{нм}^{-2}$ )		$0,77(6) \cdot 10^{-2}$				$1,23(8) \cdot 10^{-2}$			
Параметр текстури		$\tau = 1,24(2)$ , вісь текстури [010]				$\tau = 0,99(2)$ , вісь текстури [010]			
Фактор недостовірності		$R_W = 0,064$				$R_W = 0,073$			

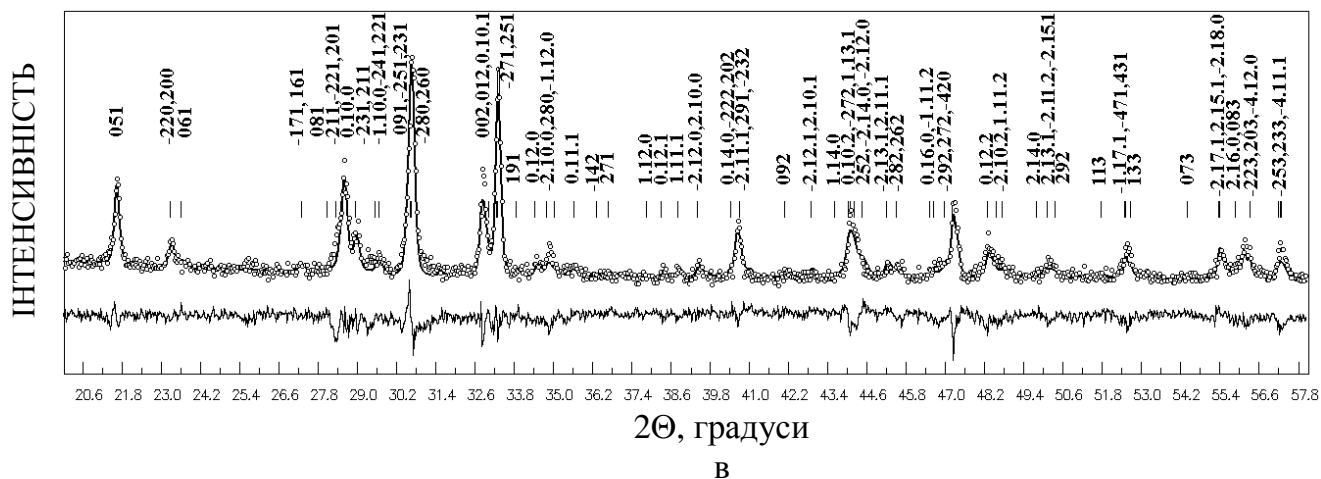
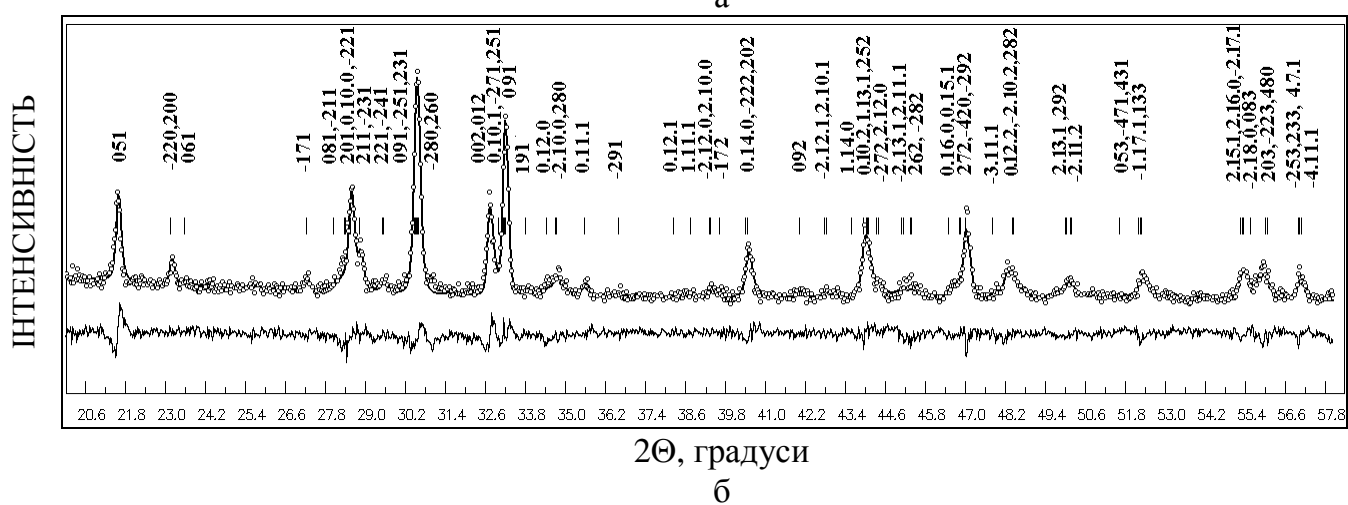
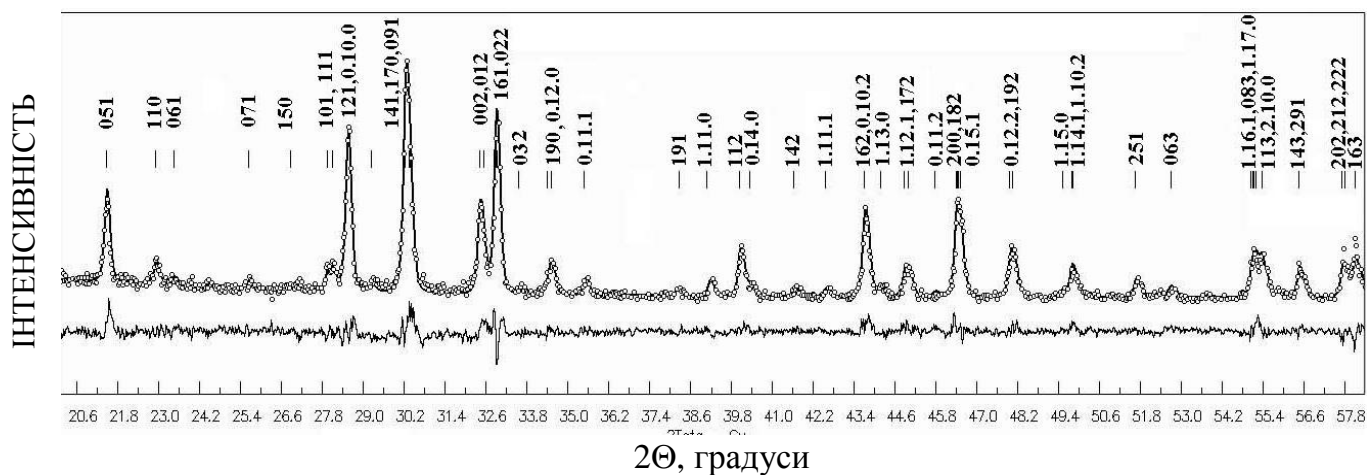


Кристалографічні характеристики  $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$  і  $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (пр. гр. Pmnn).

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



Фрагменти дифрактограм  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  (а -  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ , б -  $\text{Pr}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ , в –  $\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ , експеримент - кружечки, розрахунок - суцільна лінія) ( $\text{Cu K}\alpha$  випромінювання).



Фрагменти дифрактограм  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$  (а -  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$ , б -  $\text{Pr}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$ , в -  $\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$ , експеримент - кружечки, розрахунок - суцільна лінія) ( $\text{Cu K}\alpha$  випромінювання).

Кристалографічні характеристики  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ .

Позиція	Атом	Заповнення	X	Y	Z
4g	La1	1	0,5	0,0909(3)	0,496(2)
2b	La2	1	0,5	0	0
4g	La3	1	0,5	0,2084(2)	0,063(2)
4g	Ti1	1	0	0,0906(6)	0,016(6)
4g	Ti2	1	0	0,1792(6)	0,501(5)
2d	Fe1	1	0	0	0,5
4g	O1	1	0,5	0,096(4)	0,005(9)
4g	O2	1	0	0,964(3)	0,170(8)
2c	O3	1	0,5	0	0,5
4g	O4	1	0	0,136(2)	0,218(9)
4g	O5	1	0	0,234(4)	0,274(9)
4g	O6	1	0,5	0,166(3)	0,410(8)
4g	O7	1	0	0,121(3)	0,673(8)
4g	O8	1	0	0,219(4)	0,800(9)
4g	O9	1	0	0,050(2)	0,320(9)
Просторова група			Pmnn (no 58)		
Періоди елементарної комірки, нм			$a = 0,3918(2)$ $b = 3,133(1)$ $c = 0,5534(2)$		
Незалежні відбиття			168		
Загальний ізотропний В фактор ( $\text{нм}^2$ )			$0,08(6) \cdot 10^{-2}$		
Параметр текстури			$\tau = 3,11(4)$ , вісь текстури [010]		
Фактор недостовірності			$R_w = 0,080$		

## Додаток В.22.

Деякі міжатомні відстані та ступінь деформації поліедрів  $\text{MeO}_n$  ( $\Delta$ ) в кристалічній структурі  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  (P2nn, Pmnn).

Атоми	P2nn	Атоми	Pmnn	Атоми	P2nn	Атоми	Pmnn
	$d$ , нм		$d$ , нм		$d$ , нм		$d$ , нм
1	2	3	4	5	6	7	8
(La)(1) - O(7)	0,232(27)	(La)(1) - 2O(7)	0,238(6)	Ti(1) - O(5)	0,190(11)	Ti(1)-O(4)	0,181(12)
(La)(1) - O(4)	0,237(21)	(La)(1) - O(6)	0,240(10)	- O(4)	0,194(13)	- 2O(1)	0,197(1)
(La)(1) - O(4)*	0,245(21)	(La)(1) - 2O(9)	0,254(8)	- O(8)	0,200(22)	- O(2)	0,200(11)
(La)(1) - O(7)	0,248(12)	(La)(1) - O(1)	0,272(13)	- O(8)	0,205(23)	- O(9)	0,211(13)
(La)(1) - O(7)*	0,254(28)	(La)(1) - O(1)	0,282(13)	- O(6)	0,206(13)	- O(7)	0,212(9)
(La)(1) - O(8)	0,265(12)	(La)(1) - O(3)	0,285(1)	- O(7)	0,207(12)		
(La)(1) - O(4)	0,288(17)	(La)(1) - 2O(4)	0,287(9)	Ti(1)-O <sub>сеп.</sub>	0,200	Ti(1) - O <sub>сеп.</sub>	0,200
(La)(1) - O(6)	0,292(17)	(La)(1) - 2O(2)	0,320(8)	$\Delta\text{Ti}(1)\text{O}_6$	$10 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Ti}(1)\text{O}_6$	$27 \cdot 10^{-4}$
(La)(1) - O(8)	0,297(12)						
(La)(1) - O(6)	0,342(17)			Ti(2) - O(6)	0,182(14)	Ti(2)- 2O(6)	0,206(3)
(La)(1) - O <sub>сеп.</sub>	0,270	(La)(1) - O <sub>сеп.</sub>	0,273	- O(9)	0,200(20)	- O(4)	0,207(13)
$\Delta(\text{La})(1)\text{O}_{10}$	$146 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(\text{La})(1)\text{O}_{12}$	$104 \cdot 10^{-4}$	- O(9)	0,200(20)	- O(7)	0,207(13)
				- O(5)	0,201(9)	- O(8)	0,208(14)
(La)(2) - 2O(1)	0,244(19)	(La)(2) - 4O(2)	0,245(6)	- O(1)	0,213(13)	- O(5)	0,213(12)
(La)(2) - 2O(3)	0,277(0)	(La)(2) - 2O(3)	0,277(0)	- O(2)	0,216(14)		
(La)(2) - 2O(9)	0,277(12)	(La)(2) - 2O(1)	0,301(13)	Ti(2) - O <sub>сеп.</sub>	0,202	Ti(2) - O <sub>сеп.</sub>	0,208
(La)(2) - 2O(1)	0,294(20)	(La)(2) - 4O(9)	0,307(9)	$\Delta\text{Ti}(2)\text{O}_6$	$30 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Ti}(2)\text{O}_6$	$1 \cdot 10^{-4}$
(La)(2) - 2O(2)	0,297(21)						
(La)(2) - 2O(2)	0,307(21)			Fe(1)-2O(2)	0,194(14)	Fe(1)-2O(9)	0,186(12)
(La)(2) - O <sub>сеп.</sub>	0,283	(La)(2) - O <sub>сеп.</sub>	0,280	-2O(3)	0,196(0)	- 2O(3)	0,196(0)
$\Delta(\text{La})(2)\text{O}_{12}$	$52 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(\text{La})(2)\text{O}_{12}$	$92 \cdot 10^{-4}$	-2O(1)	0,202(13)	- 2O(2)	0,215(9)
(La)(3) - O(5)	0,233(16)	(La)(3) - O(6)	0,234(8)	Fe(1) - O <sub>сеп.</sub>	0,197	Fe(1) -O <sub>сеп.</sub>	0,199
(La)(3) - O(5)	0,246(17)	(La)(3) - O(5)*	0,241(11)	$\Delta\text{Fe}(1)\text{O}_6$	$3 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Fe}(1)\text{O}_6$	$37 \cdot 10^{-4}$
(La)(3) - O(9)	0,248(8)	(La)(3) - 2O(5)	0,242(6)				
(La)(3) - O(2)	0,254(23)	(La)(3) - 2O(8)	0,246(7)				
(La)(3) - O(6)	0,267(16)	(La)(3) - O(8)*	0,262(16)				
(La)(3) - O(2)	0,269(23)	(La)(3) - 2O(4)	0,312(8)				
(La)(3) - O(1)	0,269(18)	(La)(3) - O(1)	0,353(13)				
(La)(3) - O(3)	0,290(1)						
(La)(3) - O(6)	0,295(16)						
(La)(3) - O(9)	0,306(8)						
(La)(3) - O(8)	0,315(12)						
(La)(3) - O(1)	0,317(20)						
(La)(3) - O <sub>сеп.</sub>	0,276	(La)(3) - O <sub>сеп.</sub>	0,270				
$\Delta(\text{La})(3)\text{O}_{12}$	$97 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(\text{La})(3)\text{O}_{10}$	$212 \cdot 10^{-4}$				

\*- Міжблочні (A,Ln) – O відстані.

## Додаток В.23.

Кристалографічні характеристики  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ).

По- зиція	Атом	Запов- нення	$\text{Pr}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$			$\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$		
			X	Y	Z	X	Y	Z
4e	Ln1	1	0,348(3)	0,2041(3)	0,547(2)	0,348(3)	0,2037(2)	0,546(2)
4e	Ln2	1	0,858(3)	0,2179(3)	0,592(2)	0,849(3)	0,2177(3)	0,596(2)
4e	Ln3	1	0,25	0,5	0	0,25	0,5	0
4e	Ln4	1	0,201(3)	0,4145(3)	0,495(3)	0,198(2)	0,4156(2)	0,504(3)
4e	Ln5	1	0,709(3)	0,4078(3)	0,498(3)	0,705(3)	0,4069(2)	0,498(3)
4e	Ti1	1	0,394(7)	0,3233(4)	0,552(4)	0,391(6)	0,3231(3)	0,532(4)
4e	Ti2	1	0,889(6)	0,3233(4)	0,552(4)	0,877(4)	0,3231(3)	0,532(4)
4e	Ti3	1	0,460(9)	0,4083(5)	0,007(3)	0,464(7)	0,4078(3)	0,017(3)
4e	Ti4	1	0,971(6)	0,4083(5)	0,007(3)	0,969(6)	0,4078(3)	0,017(3)
2a	Fe1	1	0	0,5	0,5	0	0,5	0,5
2d	Fe2	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
4e	O1	1	0,510(4)	0,537(3)	0,185(7)	0,510(3)	0,538(2)	0,179(7)
4e	O2	1	0,012(4)	0,537(4)	0,179(8)	0,025(2)	0,538(2)	0,179(8)
4e	O3	1	0	0,461(2)	0,25	0	0,461(3)	0,25
4e	O4	1	0,5	0,461(2)	0,25	0,5	0,461(2)	0,25
4e	O5	1	0,25	0,5	0,479(7)	0,25	0,5	0,467(8)
4e	O6	1	0,102(3)	0,213(2)	0,315(9)	0,100(3)	0,212(2)	0,303(5)
4e	O7	1	0,611(5)	0,213(2)	0,320(8)	0,614(4)	0,212(2)	0,303(5)
4e	O8	1	0,062(5)	0,119(2)	0,196(7)	0,063(3)	0,120(1)	0,196(8)
4e	O9	1	0,563(5)	0,119(2)	0,191(8)	0,559(3)	0,120(1)	0,196(8)
4e	O10	1	0,073(4)	0,141(4)	0,719(9)	0,093(3)	0,140(1)	0,710(9)
4e	O11	1	0,574(5)	0,139(2)	0,722(7)	0,571(4)	0,140(1)	0,710(6)
4e	O12	1	0,406(4)	0,273(2)	0,382(7)	0,406(4)	0,272(2)	0,380(8)
4e	O13	1	0,881(6)	0,273(2)	0,300(8)	0,880(3)	0,272(2)	0,300(7)
4e	O14	1	0,164(4)	0,330(2)	0,613(9)	0,137(2)	0,330(1)	0,610(8)
4e	O15	1	0,660(5)	0,330(2)	0,608(7)	0,660(4)	0,330(1)	0,650(9)
4e	O16	1	0,209(3)	0,410(2)	0,061(8)	0,226(3)	0,413(2)	0,050(7)
4e	O17	1	0,697(4)	0,410(2)	0,061(7)	0,728(4)	0,413(2)	0,050(7)
Сполука					$\text{Pr}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$		$\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$	
Просторова група					$\text{P2}_1/\text{b}$ (no 14)		$\text{P2}_1/\text{b}$ (no 14)	
Періоди елементарної комірки, нм					a = 0,7741(1) b = 3,1523(4) c = 0,54861(7) $\angle\gamma = 97,073(6)$		a = 0,7674(3) b = 3,142(1) c = 0,5442(2) $\angle\gamma = 96,96(2)$	
Незалежні відбиття					546		539	
Загальний ізотропний В фактор ( $\text{нм}^2$ )					$0,45(2) \cdot 10^{-2}$		$0,28(2) \cdot 10^{-2}$	
Фактор недостовірності					$R_w = 0,073$		$R_w = 0,078$	

Деякі міжатомні відстані та ступінь деформації поліедрів  $\text{MeO}_n$  ( $\Delta$ ) в кристалічній структурі  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ).

Атоми	$\text{Pr}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$	$\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$	Атоми	$\text{Pr}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$	$\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$
	$d, \text{нм}$	$d, \text{нм}$		$d, \text{нм}$	$d, \text{нм}$
1	3	4	5	7	8
(Ln)(1) - O(6)	0,233(22)	0,236(20)	(Ln)(5) - O(15)	0,251(6)	0,254(2)
(Ln)(1) - O(12)	0,235(6)	0,267(18)	(Ln)(5) - O(4)	0,283(17)	0,280(16)
(Ln)(1) - O(7)	0,238(21)	0,242(20)	(Ln)(5) - O(10)	0,287(21)	0,275(12)
(Ln)(1) - O(13)	0,242(18)	0,243(16)	(Ln)(5) - O(5)	0,289(1)	0,291(13)
(Ln)(1) - O(15)	0,263(13)	0,240(6)	(Ln)(5) - O(11)	0,291(19)	0,289(17)
(Ln)(1) - O(12)*	0,269(13)	0,232(5)	(Ln)(5) - O(3)	0,297(18)	0,298(18)
(Ln)(1) - O(10)	0,288(20)	0,278(11)	(Ln)(5) - O(17)	0,309(14)	0,302(2)
(Ln)(1) - O(7)*	0,301(7)	0,298(5)	(Ln)(5) - O(1)	0,311(15)	0,308(17)
(Ln)(1) - O(11)	0,301(19)	0,293(17)	(Ln)(5) - O(2)	0,315(16)	0,308(18)
(Ln)(1) - O(15)	0,326(14)	0,345(6)	(Ln)(5) - O <sub>сеп.</sub>	0,279	0,277
(Ln)(1) - O <sub>сеп.</sub>	0,270	0,267	$\Delta(\text{Ln})(5)\text{O}_{12}$	$105 \cdot 10^{-4}$	$94 \cdot 10^{-4}$
$\Delta(\text{Ln})(1)\text{O}_{10}$	$140 \cdot 10^{-4}$	$167 \cdot 10^{-4}$			
(Ln)(2) - O(13)	0,231(20)	0,234(8)	Ti(1) - O(12)	0,185(7)	0,182(7)
(Ln)(2) - O(13)*	0,236(7)	0,234(18)	- O(14)	0,185(23)	0,203(17)
(Ln)(2) - O(7)	0,241(20)	0,240(18)	- O(7)	0,185(10)	0,184(4)
(Ln)(2) - O(6)	0,245(21)	0,247(5)	- O(9)	0,197(7)	0,201(4)
(Ln)(2) - O(6)*	0,249(8)	0,252(19)	- O(15)	0,207(28)	0,215(19)
(Ln)(2) - O(12)	0,263(14)	0,255(19)	- O(11)	0,216(13)	0,211(4)
(Ln)(2) - O(14)	0,303(7)	0,305(12)	Ti(1) - O <sub>сеп.</sub>	0,196	0,199
(Ln)(2) - O(10)	0,317(20)	0,331(12)	$\Delta\text{Ti}(1)\text{O}_6$	$39 \cdot 10^{-4}$	$39 \cdot 10^{-4}$
(Ln)(2) - O(11)	0,319(17)	0,311(15)			
(Ln)(2) - O(14)	0,323(7)	0,318(12)	Ti(2) - O(15)	0,184(28)	0,182(18)
(Ln)(2) - O <sub>сеп.</sub>	0,273	0,273	- O(6)	0,184(11)	0,187(6)
$\Delta(\text{Ln})(2)\text{O}_{10}$	$178 \cdot 10^{-4}$	$181 \cdot 10^{-4}$	- O(8)	0,198(7)	0,202(5)
(Ln)(3) - O(1)	0,242(17)	0,240(21)	- O(13)	0,209(7)	0,204(8)
(Ln)(3) - O(2)	0,242(18)	0,242(23)	- O(14)	0,214(23)	0,203(17)
(Ln)(3) - O(2)	0,250(19)	0,249(23)	- O(10)	0,214(13)	0,210(4)
(Ln)(3) - O(1)	0,253(17)	0,251(22)	Ti(2) - O <sub>сеп.</sub>	0,201	0,198
(Ln)(3) - O(3)	0,256(19)	0,254(18)	$\Delta\text{Ti}(2)\text{O}_6$	$41 \cdot 10^{-4}$	$25 \cdot 10^{-4}$
(Ln)(3) - O(4)	0,256(18)	0,254(18)			
(Ln)(3) - O(5)	0,263(15)	0,254(16)	Ti(3) - O(17)	0,186(20)	0,202(13)
(Ln)(3) - O(3)	0,277(20)	0,276(19)	- O(11)	0,189(12)	0,182(4)
(Ln)(3) - O(4)	0,277(19)	0,276(18)	- O(9)	0,193(12)	0,195(23)
(Ln)(3) - O(16)	0,285(6)	0,274(5)	- O(16)	0,197(25)	0,186(14)
(Ln)(3) - O(17)	0,285(6)	0,274(5)	- O(1)	0,201(7)	0,200(1)
(Ln)(3) - O(5)	0,286(15)	0,290(16)	- O(4)	0,213(11)	0,209(9)
(Ln)(3) - O <sub>сеп.</sub>	0,264	0,261	Ti(3) - O <sub>сеп.</sub>	0,197	0,196
$\Delta(\text{A}, \text{Ln})(3)\text{O}_{12}$	$37 \cdot 10^{-4}$	$34 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Ti}(3)\text{O}_6$	$20 \cdot 10^{-4}$	$23 \cdot 10^{-4}$
(Ln)(4) - O(16)	0,238(15)	0,248(2)			
(Ln)(4) - O(8)	0,243(19)	0,240(20)	Ti(4) - O(16)	0,186(24)	0,197(14)
			- O(8)	0,191(11)	0,195(3)
			- O(10)	0,195(13)	0,184(5)
			- O(2)	0,199(7)	0,201(3)

## Додаток В.24.(продовження)

(Ln)(4) - O(9)	0,247(19)	0,251(22)	- O(3)	0,213(10)	0,209(9)
(Ln)(4) - O(3)	0,264(18)	0,260(17)	- O(17)	0,215(19)	0,188(13)
(Ln)(4) - O(5)	0,268(1)	0,264(1)	Ti(4) - O <sub>сеп.</sub>	0,200	0,196
(Ln)(4) - O(14)	0,272(5)	0,273(3)	$\Delta$ Ti(4)O <sub>6</sub>	$29 \cdot 10^{-4}$	$18 \cdot 10^{-4}$
(Ln)(4) - O(4)	0,292(18)	0,292(18)			
(Ln)(4) - O(11)	0,298(19)	0,308(16)	Fe(1) - 2O(3)	0,183(12)	0,183(11)
(Ln)(4) - O(2)	0,298(16)	0,294(19)	- 2O(5)	0,194(1)	0,193(2)
(Ln)(4) - O(10)	0,299(20)	0,310(12)	- 2O(2)	0,211(11)	0,211(1)
(Ln)(4) - O(1)	0,310(16)	0,306(19)	Fe(1) - O <sub>сеп.</sub>	0,196	0,196
(Ln)(4) - O(16)	0,311(15)	0,298(2)	$\Delta$ Fe(1)O <sub>6</sub>	$35 \cdot 10^{-4}$	$35 \cdot 10^{-4}$
(Ln)(4) - O <sub>сеп.</sub>	0,278	0,279			
$\Delta$ (Ln)(4)O <sub>12</sub>	$82 \cdot 10^{-4}$	$77 \cdot 10^{-4}$	Fe(2) - 2O(4)	0,183(13)	0,183(12)
			- 2O(5)	0,194(1)	0,193(2)
(Ln)(5) - O(8)	0,232(20)	0,232(20)	- 2O(1)	0,208(11)	0,211(1)
(Ln)(5) - O(17)	0,240(14)	0,245(2)	Fe(2) - O <sub>сеп.</sub>	0,195	0,196
(Ln)(5) - O(9)	0,241(20)	0,236(23)	$\Delta$ Fe(2)O <sub>6</sub>	$28 \cdot 10^{-4}$	$35 \cdot 10^{-4}$

\*- Міжблочні (Ln) – O відстані.



## Додаток В.25.

Кристалографічні характеристики  $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$ .

Позиція	Атом	Заповнення	X	Y	Z
4g	La1	1	0,5	0,0900(3)	0,4995(4)
2b	La2	1	0,5	0	0
4g	La3	1	0,5	0,2101(2)	0,0737(2)
4g	Ti1	0,75	0	0,0937(6)	-0,0140(5)
4g	Ga1	0,25	0	0,0937(6)	-0,0140(5)
4g	Ti2	1	0	0,1771(6)	0,5254(4)
2d	Ti3	0,5	0	0	0,5
2d	Ga3	0,5	0	0	0,5
4g	O1	1	0,5	0,083(3)	1,000(5)
4g	O2	1	0	0,960(2)	0,254(6)
2c	O3	1	0,5	0	0,5
4g	O4	1	0	0,133(3)	0,25
4g	O5	1	0	0,229(3)	0,330(7)
4g	O6	1	0,5	0,174(2)	0,517(6)
4g	O7	1	0	0,119(4)	0,670(5)
4g	O8	1	0	0,221(3)	0,776(6)
4g	O9	1	0	0,049(3)	0,273(6)
Просторова група			Pmnn (no 58)		
Періоди елементарної комірки, нм			$a = 0,3912(1)$ $b = 3,128(1)$ $c = 0,5523(1)$		
Незалежні відбиття			169		
Загальний ізотропний В фактор ( $\text{нм}^2$ )			$1,32(5) \cdot 10^{-2}$		
Фактор недостовірності			$R_W = 0,081$		

Вибрані міжатомні відстані та ступінь деформації октаєдрів (Ti,Ga)O<sub>6</sub> (Δ) в

кристалічній структурі La<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>GaO<sub>17</sub> (пр.. гр. *Pmnn*)

Атом - Атом	d, нм	Атом - Атом	d, нм	Атом - Атом	d, нм
La(1) - 2O(7)	0,235(4)	La(3) - O(5)	0,233(4)*	Ti(2) - O(8)	0,194(1)
- O(6)	0,263(3)	- O(8)	0,244(3)*	- O(5)	0,195(3)
- 2O(9)	0,266(3)	- 2O(5)	0,249(2)	- 2O(6)	0,196(1)
- 2O(4)	0,275(4)	- 2O(8)	0,258(1)	- O(7)	0,199(2)
- 2O(1)	0,277(2)	- O(6)	0,270(2)	- O(4)	0,205(2)
- O(3)	0,281(1)	- 2O(4)	0,325(2)	Ti(2) - O <sub>сер,</sub>	0,198
- 2O(2)	0,284(4)	- O(6)	0,328(4)	ΔTi(2)O <sub>6</sub>	3·10 <sup>-4</sup>
(La)(1) - O <sub>сер,</sub>	0,268	(La)(3) - O <sub>сер,</sub>	0,274		
Δ(La)(1)O <sub>12</sub>	37·10 <sup>-4</sup>	Δ(La)(3)O <sub>10</sub>	166·10 <sup>-4</sup>		
La(2) - 2O(1)	0,259(2)	(Ti,Ga)(1) - O(4)	0,191(2)	(Ti,Ga)(3) - 2O(2)	0,185(2)
- 4O(2)	0,272(2)	- 1O(7)	0,192(1)	- 2O(3)	0,196(1)
- 2O(3)	0,276(3)	- 2O(1)	0,199(3)	- 2O(9)	0,197(2)
- 4O(9)	0,290(4)	- O(9)	0,212(2)	(Ti,Ga)(3) - O <sub>сер,</sub>	0,193
(La)(2) - O <sub>сер,</sub>	0,280	- O(2)	0,213(1)	Δ(Ti,Ga)(3)O <sub>6</sub>	8·10 <sup>-4</sup>
Δ(La)(2)O <sub>12</sub>	92 ·10 <sup>-4</sup>	(Ti,Ga)(1) - O <sub>сер,</sub>	0,201		
		Δ(Ti,Ga)(1)O <sub>6</sub>	19·10 <sup>-4</sup>		

\* Міжблочні La – O відстані.

## Додаток В.27.

Кристалографічні характеристики  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ).

По- зиція	Атом	Запов- нення	$\text{Pr}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$			$\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$		
			X	Y	Z	X	Y	Z
4e	Ln1	1	0,349(4)	0,2020(3)	0,534(3)	0,342(3)	0,2017(2)	0,548(2)
4e	Ln2	1	0,857(3)	0,2211(3)	0,601(2)	0,858(4)	0,2191(3)	0,621(1)
4e	Ln3	1	0,25	0,5	-0,006(2)	0,25	0,5	-0,009(4)
4e	Ln4	1	0,194(4)	0,4118(5)	0,513(5)	0,212(4)	0,4156(4)	0,505(3)
4e	Ln5	1	0,710(2)	0,4089(4)	0,507(4)	0,719(3)	0,4131(4)	0,519(3)
4e	Ti1	1	0,378(3)	0,3187(4)	0,544(5)	0,416(5)	0,3170(3)	0,553(3)
4e	Ti2	1	0,890(2)	0,3187(4)	0,544(5)	0,901(4)	0,3170(3)	0,553(3)
4e	Ti3	0,5	0,442(3)	0,4051(5)	0,019(4)	0,454(5)	0,4019(3)	0,014(3)
4e	Ga3	0,5	0,442(3)	0,4051(5)	0,019(4)	0,454(5)	0,4019(3)	0,014(3)
4e	Ti4	1	0,950(4)	0,4051(5)	0,019(4)	0,952(6)	0,4019(3)	0,014(3)
2a	Ti5	1	0	0,5	0,5	0	0,5	0,5
2d	Ga6	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
4e	O1	1	0,502(5)	0,536(2)	0,201(4)	0,510(4)	0,534(2)	0,150(4)
4e	O2	1	0,009(4)	0,537(3)	0,195(5)	0,010(4)	0,537(3)	0,170(5)
4e	O3	1	0	0,453(3)	0,304(5)	0	0,453(4)	0,285(5)
4e	O4	1	0,5	0,452(2)	0,310(5)	0,5	0,452(2)	0,285(6)
4e	O5	1	0,25	0,5	0,434(6)	0,25	0,5	0,441(7)
4e	O6	1	0,094(4)	0,212(3)	0,324(7)	0,090(5)	0,215(2)	0,329(6)
4e	O7	1	0,616(5)	0,213(2)	0,321(5)	0,616(6)	0,217(3)	0,321(4)
4e	O8	1	0,065(3)	0,121(1)	0,199(4)	0,055(4)	0,121(4)	0,200(5)
4e	O9	1	0,556(5)	0,120(3)	0,191(7)	0,553(5)	0,120(1)	0,185(4)
4e	O10	1	0,074(5)	0,137(2)	0,755(5)	0,074(6)	0,138(3)	0,755(6)
4e	O11	1	0,576(4)	0,135(3)	0,770(6)	0,580(3)	0,138(3)	0,759(5)
4e	O12	1	0,416(5)	0,276(3)	0,320(5)	0,429(5)	0,274(4)	0,327(5)
4e	O13	1	0,856(7)	0,276(1)	0,315(4)	0,860(5)	0,274(3)	0,315(6)
4e	O14	1	0,160(5)	0,334(2)	0,550(7)	0,167(4)	0,334(2)	0,556(5)
4e	O15	1	0,651(6)	0,336(4)	0,590(5)	0,652(6)	0,336(3)	0,550(4)
4e	O16	1	0,200(5)	0,401(3)	0,037(6)	0,206(6)	0,405(2)	0,073(6)
4e	O17	1	0,699(6)	0,408(2)	0,029(5)	0,709(5)	0,404(3)	0,022(5)
Сполука			$\text{Pr}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$			$\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$		
Просторова група			$P2_1/b$ (no 14)			$P2_1/b$ (no 14)		
Періоди елементарної комірки, нм			a = 0,7726(2) b = 3,1455(5) c = 0,54708(9) $\angle\gamma = 96,993(8)$			a = 0,7689(1) b = 3,1438(5) c = 0,5456(1) $\angle\gamma = 97,03(1)$		
Незалежні відбиття			521			489		
Загальний ізотропний В фактор ( $\text{нм}^2$ )			$0,74(3) \cdot 10^{-2}$			$1,27(3) \cdot 10^{-2}$		
Фактор недостовірності			$R_w = 0,082$			$R_w = 0,078$		

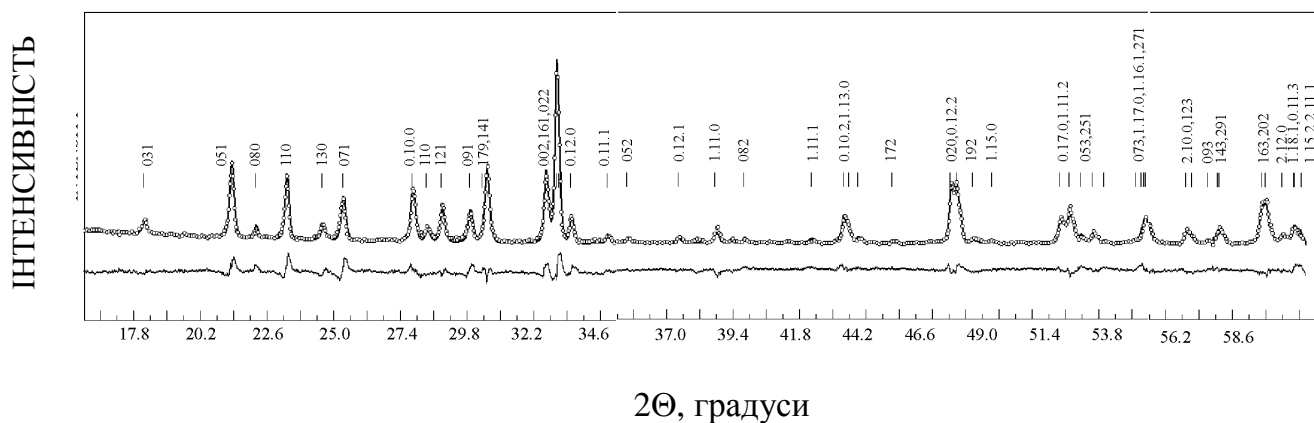
Деякі міжатомні відстані та ступінь деформації поліедрів  $\text{MeO}_n$  ( $\Delta$ ) в кристалічній структурі  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ).

Атоми	$\text{Pr}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$	$\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$	Атоми	$\text{Pr}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$	$\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$
	$d$ , нм	$d$ , нм		$d$ , нм	$d$ , нм
1	2	3	4	5	6
$\text{Ln}(1) - \text{O}(6)$	0,234(4)	0,236(2)	$\text{Ln}(5) - \text{O}(10)$	0,271(3)	0,280(3)
- $\text{O}(7)$	0,236(4)	0,244(4)	- $\text{O}(3)$	0,272(3)	0,269(2)
- $\text{O}(13)$	0,237(1)	0,233(3)	- $\text{O}(11)$	0,278(3)	0,299(2)
- $\text{O}(12)$	0,243(2)	0,238(1)	- $\text{O}(17)$	0,286(3)	0,276(2)
- $\text{O}(12)^*$	0,260(3)	0,259(1)	- $\text{O}(5)$	0,286(1)	0,272(2)
- $\text{O}(15)$	0,271(2)	0,297(1)	- $\text{O}(1)$	0,299(2)	0,314(2)
- $\text{O}(10)$	0,302(2)	0,292(3)	- $\text{O}(2)$	0,306(2)	0,298(3)
- $\text{O}(7)^*$	0,308(2)	0,294(3)	$\text{Ln}(5) - \text{O}_{\text{сеп.}}$	0,268	0,272
- $\text{O}(11)$	0,318(3)	0,309(2)	$\Delta\text{Ln}(5)\text{O}_{12}$	$83 \cdot 10^{-4}$	$73 \cdot 10^{-4}$
- $\text{O}(15)$	0,327(2)	0,299(1)			
$\text{Ln}(1) - \text{O}_{\text{сеп.}}$	0,274	0,270	$\text{Ti}(1) - \text{O}(14)$	0,181(3)	0,205(3)
$\Delta\text{Ln}(1)\text{O}_{10}$	$164 \cdot 10^{-4}$	$116 \cdot 10^{-4}$	- $\text{O}(7)$	0,182(1)	0,181(3)
			- $\text{O}(12)$	0,187(1)	0,184(1)
$\text{Ln}(2) - \text{O}(13)^*$	0,233(1)	0,240(3)	- $\text{O}(11)$	0,209(1)	0,214(1)
- $\text{O}(7)$	0,240(4)	0,247(4)	- $\text{O}(9)$	0,209(1)	0,209(1)
- $\text{O}(6)$	0,242(4)	0,240(3)	- $\text{O}(15)$	0,212(2)	0,184(2)
- $\text{O}(6)^*$	0,242(3)	0,235(1)	$\text{Ti}(1) - \text{O}_{\text{сеп.}}$	0,197	0,196
- $\text{O}(12)$	0,244(3)	0,251(2)	$\Delta\text{Ti}(1)\text{O}_6$	$47 \cdot 10^{-4}$	$47 \cdot 10^{-4}$
- $\text{O}(13)$	0,250(1)	0,239(2)			
- $\text{O}(14)$	0,300(1)	0,290(2)	$\text{Ti}(2) - \text{O}(6)$	0,182(1)	0,182(1)
$\text{Ln}(2) - \text{O}_{\text{сеп.}}$	0,250	0,249	- $\text{O}(13)$	0,184(1)	0,188(2)
$\Delta\text{Ln}(2)\text{O}_7$	$70 \cdot 10^{-4}$	$58 \cdot 10^{-4}$	- $\text{O}(15)$	0,200(2)	0,207(2)
			- $\text{O}(8)$	0,207(3)	0,201(1)
$\text{Ln}(3) - \text{O}(5)$	0,241(3)	0,246(1)	- $\text{O}(14)$	0,209(2)	0,205(3)
- $\text{O}(1)$	0,241(2)	0,232(2)	- $\text{O}(10)$	0,211(3)	0,215(2)
- $\text{O}(2)$	0,242(3)	0,236(3)	$\text{Ti}(2) - \text{O}_{\text{сеп.}}$	0,199	0,200
- $\text{O}(2)$	0,256(3)	0,250(3)	$\Delta\text{Ti}(2)\text{O}_6$	$35 \cdot 10^{-4}$	$32 \cdot 10^{-4}$
- $\text{O}(1)$	0,257(2)	0,237(2)			
- $\text{O}(4)$	0,284(2)	0,274(1)	$(\text{Ti}, \text{Ga})(3) - \text{O}(11)$	0,186(2)	0,183(1)
- $\text{O}(3)$	0,285(2)	0,279(1)	- $\text{O}(16)$	0,186(3)	0,194(3)
- $\text{O}(17)$	0,288(1)	0,299(2)	- $\text{O}(9)$	0,196(4)	0,192(1)
- $\text{O}(3)$	0,305(2)	0,297(1)	- $\text{O}(17)$	0,198(3)	0,195(3)
- $\text{O}(5)$	0,307(3)	0,300(2)	- $\text{O}(4)$	0,218(2)	0,216(1)
- $\text{O}(16)$	0,310(1)	0,299(1)	- $\text{O}(1)$	0,221(3)	0,219(1)
- $\text{O}(4)$	0,312(2)	0,304(1)	$(\text{Ti}, \text{Ga})(3) - \text{O}_{\text{сеп.}}$	0,201	0,200
$\text{Ln}(3) - \text{O}_{\text{сеп.}}$	0,277	0,271	$\Delta(\text{Ti}, \text{Ga})(3)\text{O}_6$	$48 \cdot 10^{-4}$	$43 \cdot 10^{-4}$
$\Delta\text{Ln}(3)\text{O}_{12}$	$96 \cdot 10^{-4}$	$104 \cdot 10^{-4}$			
			$\text{Ti}(4) - \text{O}(10)$	0,185(2)	0,181(2)
$\text{Ln}(4) - \text{O}(8)$	0,237(3)	0,251(2)	- $\text{O}(8)$	0,193(3)	0,189(1)
- $\text{O}(3)$	0,239(3)	0,244(2)	- $\text{O}(16)$	0,195(2)	0,197(3)
- $\text{O}(14)$	0,244(2)	0,256(2)	- $\text{O}(17)$	0,196(2)	0,188(3)
- $\text{O}(9)$	0,248(4)	0,245(2)	- $\text{O}(2)$	0,215(2)	0,215(2)
- $\text{O}(16)$	0,263(3)	0,238(1)	- $\text{O}(3)$	0,217(2)	0,218(1)

## Додаток В.28.(продовження).

1	2	3	4	5	6
- O(4)	0,277(3)	0,265(2)	Ti(4) - O <sub>сеп.</sub>	0,200	0,198
- O(11)	0,278(3)	0,281(2)	$\Delta$ Ti(4)O <sub>6</sub>	$34 \cdot 10^{-4}$	$49 \cdot 10^{-4}$
- O(5)	0,279(2)	0,266(2)			
- O(10)	0,281(3)	0,294(3)	Ti(5) - 2O(3)	0,183(1)	0,189(1)
- O(2)	0,287(2)	0,298(3)	- 2O(5)	0,197(1)	0,195(2)
- O(16)	0,289(3)	0,311(1)	- 2O(2)	0,203(1)	0,214(2)
- O(1)	0,311(2)	0,313(2)	Ti(5) - O <sub>сеп.</sub>	0,194	0,199
Ln(4) – O <sub>сеп.</sub>	0,269	0,272	$\Delta$ Ti(5)O <sub>6</sub>	$19 \cdot 10^{-4}$	$29 \cdot 10^{-4}$
$\Delta$ Ln(4)O <sub>12</sub>	$68 \cdot 10^{-4}$	$89 \cdot 10^{-4}$			
			Ga(6) - 2O(4)	0,183(1)	0,191(1)
Ln(5) – O(8)	0,232(3)	0,242(2)	- 2O(5)	0,197(1)	0,195(2)
- O(15)	0,233(2)	0,242(2)	- 2O(1)	0,199(2)	0,219(1)
- O(9)	0,237(4)	0,239(2)	Ga(6) - O <sub>сеп.</sub>	0,193	0,202
- O(4)	0,248(3)	0,254(2)	$\Delta$ Ga(6)O <sub>6</sub>	$13 \cdot 10^{-4}$	$38 \cdot 10^{-4}$
- O(17)	0,262(3)	0,273(2)			

\*- Міжблочні Ln – O відстані.



Кристалографічні характеристики  $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  (пр. гр.  $Pmnn$ ).

Атом	Положення	$x$	$y$	$z$	Заповнення
Ca1	4g	0,5	0,0827(4)	0,503(6)	1
Ca2	2b	0,5	0	0	1
Ca3	4g	0,5	0,2106(4)	0,050(3)	1
Nb1	4g	0	0,0905(3)	-0,006(3)	0,72(2)
Ti1	4g	0	0,0905(3)	-0,006(3)	0,28(2)
Nb2	4g	0	0,1770(4)	0,520(5)	0,85(2)
Ti2	4g	0	0,1770(4)	0,520(5)	0,15(2)
Nb3	2d	0	0	0,5	0,81(2)
Ti3	2d	0	0	0,5	0,19(2)
O(1)	4g	0,5	0,086(1)	-0,075(8)	1
O(2)	4g	0	-0,039(2)	0,186(9)	1
O(3)	2c	0,5	0	0,5	1
O(4)	4g	0	0,134(2)	0,222(9)	1
O(5)	4g	0	0,226(1)	0,346(8)	1
O(6)	4g	0,5	0,162(1)	0,428(8)	1
O(7)	4g	0	0,117(2)	0,695(9)	1
O(8)	4g	0	0,208(2)	0,797(8)	1
O(9)	4g	0	0,056(2)	0,276(9)	1
Просторова група		$Pmnn$ (№58)			
Періоди ґратки (нм)		$a = 0,3845(1)$ , $b = 3,2051(5)$ , $c = 0,5488(1)$			
Незалежні відбиття		277			
Загальний ізотропний $B$ фактор (нм <sup>2</sup> )		0,31(5)			
Фактор недостовірності		$R_w = 0,077$			

Кристалографічні характеристики  $\text{Ca}_4\text{SrNb}_4\text{TiO}_{17}$  (Pmnn).

Атом	Позиція	$x$	$y$	$z$	Заповнення
Ca1	4g	0,5	0,0857(5)	0,502(8)	0,8 (1)
Sr1	4g	0,5	0,0857(5)	0,502(8)	0,2(1)
Ca2	2b	0,5	0	0	0,7(2)
Sr2	2b	0,5	0	0	0,3(2)
Ca3	4g	0,5	0,2116(4)	0,045(3)	0,85(1)
Sr3	4g	0,5	0,2116(4)	0,045(3)	0,15(1)
Nb1	4g	0	0,0903(4)	0,004(4)	0,73(1)
Ti1	4g	0	0,0903(4)	0,004(4)	0,27(1)
Nb2	4g	0	0,1771(3)	0,507 (4)	0,88(2)
Ti2	4g	0	0,1771(3)	0,507 (4)	0,12(2)
Nb3	2d	0,5	0,5	0,5	0,78(1)
Ti3	2d	0,5	0,5	0,5	0,22(1)
O(1)	4g	0,5	0,088(2)	0,952(3)	1
O(2)	4g	0	0,957(3)	0,184(6)	1
O(3)	2c	0,5	0,5	0,5	1
O(4)	4g	0	0,134(3)	0,222(6)	1
O(5)	4g	0	0,225(5)	0,323(8)	1
O(6)	4g	0,5	0,167(5)	0,430(7)	1
O(7)	4g	0	0,118(7)	0,706(8)	1
O(8)	4g	0	0,204(8)	0,801(6)	1
O(9)	4g	0	0,040(5)	0,266(7)	1
Просторова група		$Pmnn$ (№58)			
Періоди ґратки (нм)		$a = 0,3871(1)$ , $b = 3,215(2)$ , $c = 0,5533(3)$			
Незалежні відбиття		172			
Загальний ізотропний $B$ фактор (нм <sup>2</sup> )		$3,07(4) \cdot 10^{-2}$			
Фактор недостовірності		$R_w = 0,069$			



Кристалографічні характеристики  $\text{Ca}_3\text{Sr}_2\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  (Pmnn).

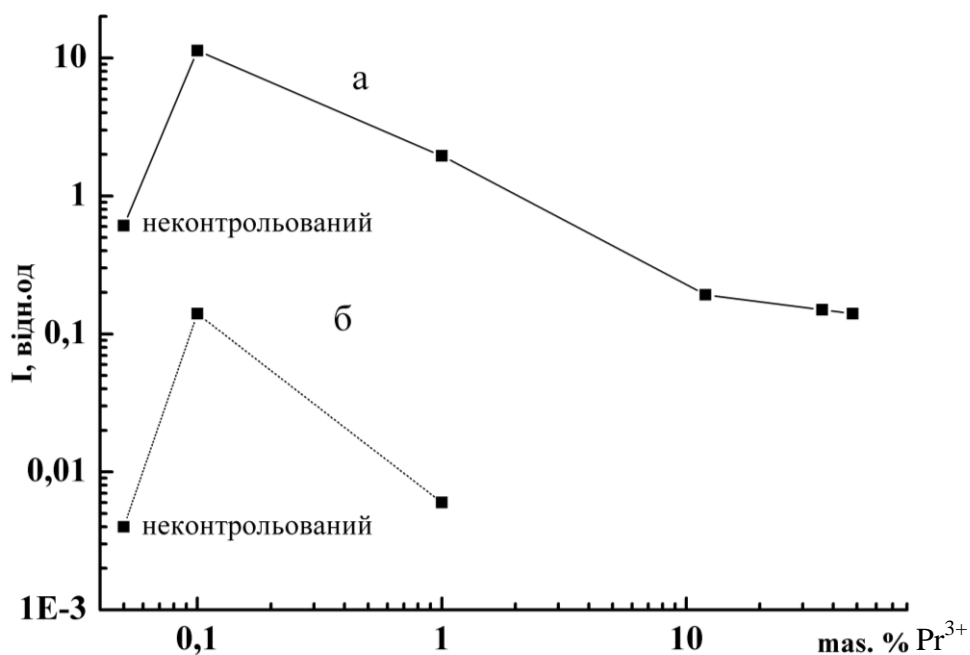
Атом	Позиція	$x$	$y$	$z$	Заповнення
Ca1	4g	0,5	0,0859(3)	0,502(4)	0,62(1)
Sr1	4g	0,5	0,0859(3)	0,502(4)	0,38(1)
Ca2	2b	0,5	0	0	0,51(2)
Sr2	2b	0,5	0	0	0,49(2)
Ca3	4g	0,5	0,2125(2)	0,058(2)	0,62(2)
Sr3	4g	0,5	0,2125(2)	0,058(2)	0,38(2)
Nb1	4g	0	0,0900(2)	0,002(3)	0,75(1)
Ti1	4g	0	0,0900(2)	0,002(3)	0,25(1)
Nb2	4g	0	0,1771(2)	0,515 (2)	0,87(1)
Ti2	4g	0	0,1771(2)	0,515 (2)	0,13(1)
Nb3	2d	0,5	0,5	0,5	0,74(2)
Ti3	2d	0,5	0,5	0,5	0,26(2)
O(1)	4g	0,5	0,085(1)	0,997(2)	1
O(2)	4g	0	0,965(2)	0,191(9)	1
O(3)	2c	0,5	0,5	0,5	1
O(4)	4g	0	0,133(2)	0,223(8)	1
O(5)	4g	0	0,224(3)	0,320(7)	1
O(6)	4g	0,5	0,164(6)	0,435(9)	1
O(7)	4g	0	0,120(5)	0,691(6)	1
O(8)	4g	0	0,210(6)	0,786(8)	1
O(9)	4g	0	0,047(7)	0,268(6)	1
Просторова група		$Pmnn$ (№58)			
Періоди ґратки (нм)		$a = 0,3890(1)$ , $b = 3,2212(7)$ , $c = 0,5571(4)$			
Незалежні відбиття		252			
Загальний ізотропний $B$ фактор (нм <sup>2</sup> )		$3,51(4) \cdot 10^{-2}$			
Фактор недостовірності		$R_w = 0,075$			

Кристалографічні характеристики  $\text{Ca}_2\text{Sr}_3\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  (Pmnn).

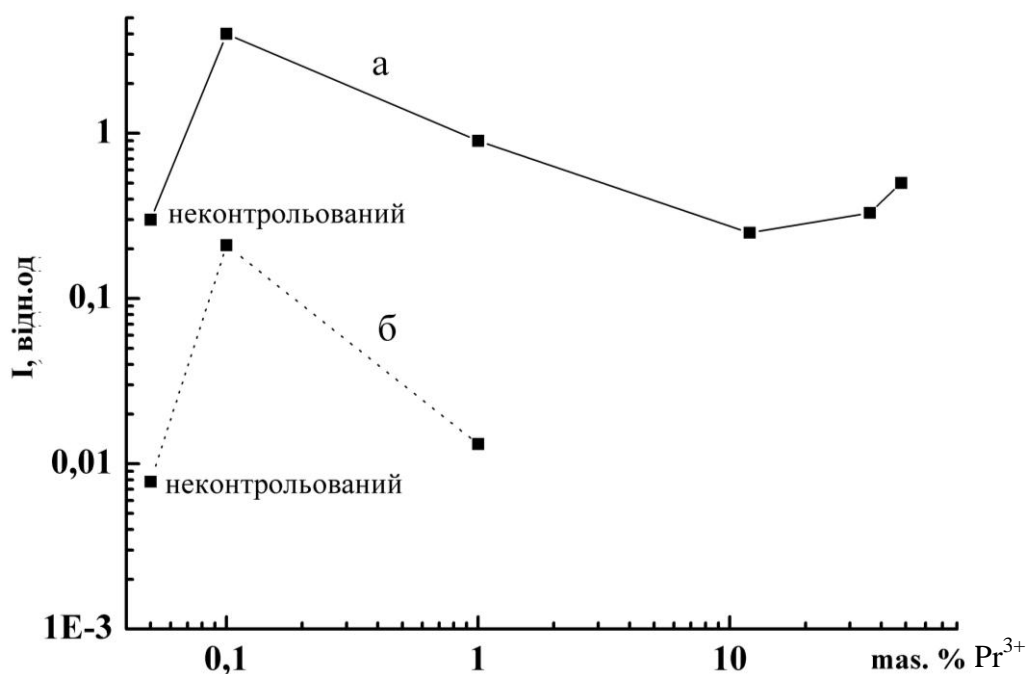
Атом	Позиція	$x$	$y$	$z$	Заповнення
Ca1	4g	0,5	0,0858(3)	0,501(4)	0,38(2)
Sr1	4g	0,5	0,0858(3)	0,501(4)	0,62(2)
Ca2	2b	0,5	0	0	0,36(1)
Sr2	2b	0,5	0	0	0,64(1)
Ca3	4g	0,5	0,2100(2)	0,052(3)	0,44(2)
Sr3	4g	0,5	0,2100(2)	0,052(3)	0,56(2)
Nb1	4g	0	0,0882(3)	-0,008(4)	0,76(2)
Ti1	4g	0	0,0882(3)	-0,008(4)	0,24(2)
Nb2	4g	0	0,1770(1)	0,524 (5)	0,9(2)
Ti2	4g	0	0,1770(1)	0,524 (5)	0,1(2)
Nb3	2d	0,5	0,5	0,5	0,68(1)
Ti3	2d	0,5	0,5	0,5	0,32(1)
O(1)	4g	0,5	0,083(3)	1,007(6)	1
O(2)	4g	0	0,963(2)	0,227(6)	1
O(3)	2c	0,5	0,5	0,5	1
O(4)	4g	0	0,129(3)	0,255(7)	1
O(5)	4g	0	0,226(4)	0,330(6)	1
O(6)	4g	0,5	0,166(4)	0,430(8)	1
O(7)	4g	0	0,127(4)	0,700(8)	1
O(8)	4g	0	0,219(4)	0,750(9)	1
O(9)	4g	0	0,044(5)	0,288(8)	1
Просторова група		$Pmnn$ (№58)			
Періоди ґратки (нм)		$a = 0,3910(3)$ , $b = 3,233(3)$ , $c = 0,5608(5)$			
Незалежні відбиття		171			
Загальний ізотропний $B$ фактор (нм <sup>2</sup> )		$3,82(4) \cdot 10^{-2}$			
Фактор недостовірності		$R_w = 0,08$			

Кристалографічні характеристики  $\text{CaSr}_4\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$  (Pmnn)

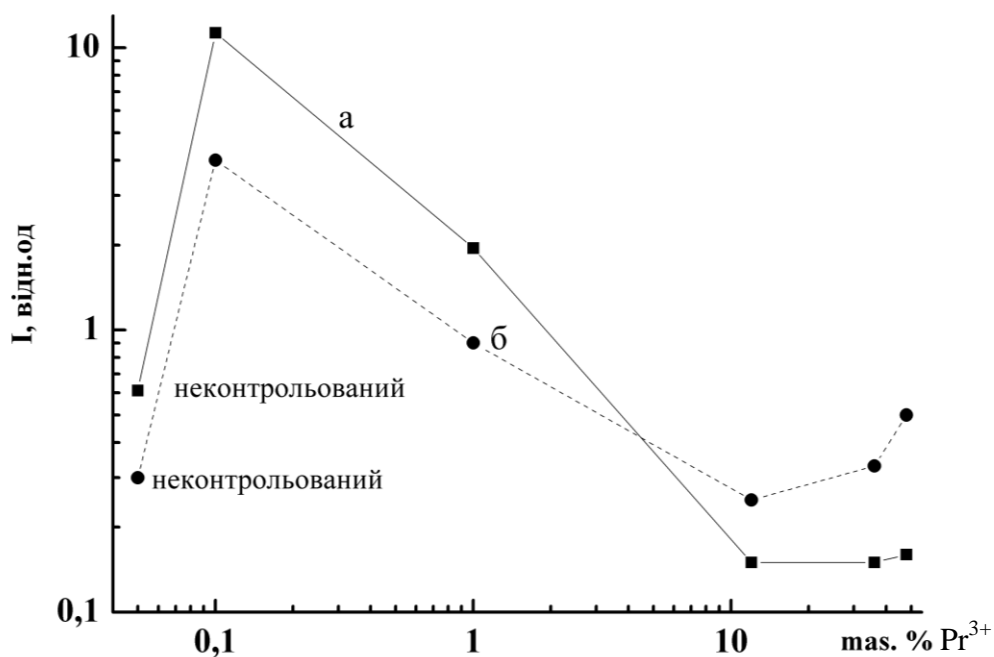
Атом	Позиція	$x$	$y$	$z$	Заповнення
Ca1	4g	0,5	0,0860(3)	0,493(6)	0,2 (1)
Sr1	4g	0,5	0,0860(3)	0,493(6)	0,8(1)
Ca2	2b	0,5	0	0	0,08(1)
Sr2	2b	0,5	0	0	0,92(1)
Ca3	4g	0,5	0,2084(4)	0,048(1)	0,26(2)
Sr3	4g	0,5	0,2084(4)	0,048(1)	0,74(2)
Nb1	4g	0	0,0875(4)	0,002(6)	0,77(2)
Ti1	4g	0	0,0875(4)	0,002(6)	0,23(2)
Nb2	4g	0	0,1770(1)	0,494(6)	0,91(2)
Ti2	4g	0	0,1770(1)	0,494(6)	0,09(2)
Nb3	2d	0,5	0,5	0,5	0,64(1)
Ti3	2d	0,5	0,5	0,5	0,36(1)
O(1)	4g	0,5	0,087(2)	1,016(9)	1
O(2)	4g	0	0,957(1)	0,210(5)	1
O(3)	2c	0,5	0,5	0,5	1
O(4)	4g	0	0,133(4)	0,223(6)	1
O(5)	4g	0	0,230(3)	0,301(8)	1
O(6)	4g	0,5	0,176(2)	0,540(7)	1
O(7)	4g	0	0,124(3)	0,727(6)	1
O(8)	4g	0	0,219(4)	0,750(9)	1
O(9)	4g	0	0,043(3)	0,268(7)	1
Просторова група		$Pmnn$ (№58)			
Періоди ґратки (нм)		$a = 0,3929(1)$ , $b = 3,245(1)$ , $c = 0,5636(2)$			
Незалежні відбиття		173			
Загальний ізотропний $B$ фактор (нм <sup>2</sup> )		$3,88(4) \cdot 10^{-2}$			
Фактор недостовірності		$R_w = 0,087$			



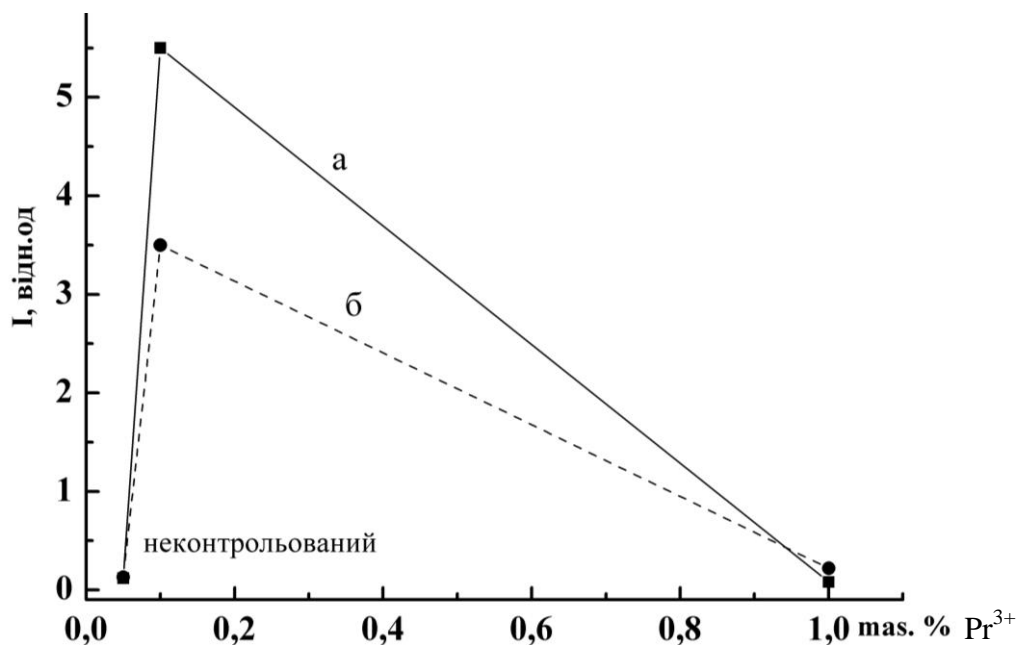
Залежність співвідношення інтенсивностей червоної та синьої смуг випромінювання  $I_{\text{red}}(609\text{nm})/I_{\text{blue}}(493\text{nm})$  від концентрації  $\text{Pr}^{3+}$  у сполуках та фазах  $\text{SrLa}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (a) та  $\text{SrTiO}_3$  (б).



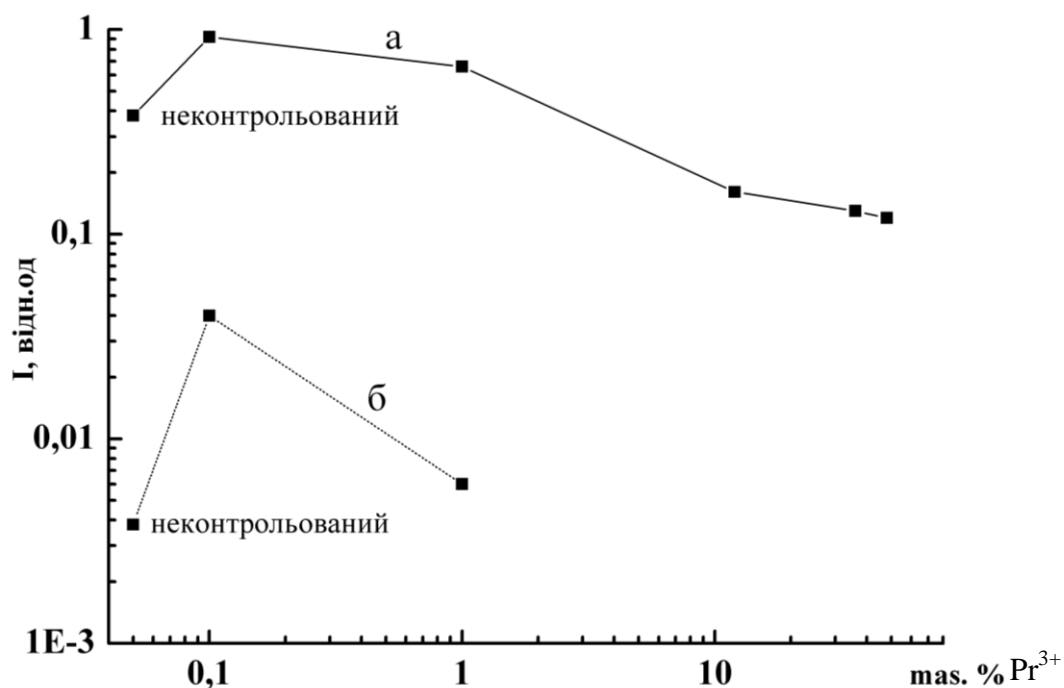
Залежність співвідношення інтенсивностей червоної та синьої смуг випромінювання  $I_{\text{red}}(620\text{nm})/I_{\text{blue}}(493\text{nm})$  від концентрації  $\text{Pr}^{3+}$  у сполуках та фазах  $\text{SrLa}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (a) та  $\text{SrTiO}_3$  (б).



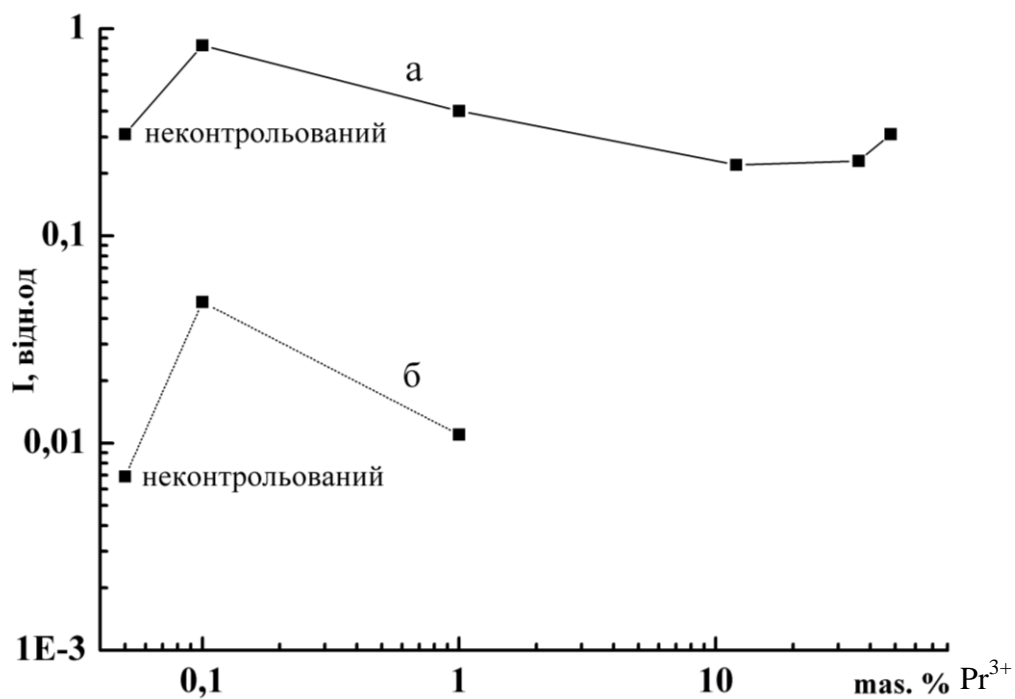
Залежність співвідношення інтенсивностей червоної та синьої смуг випромінювання  $I_{\text{red}}(609\text{nm})/I_{\text{blue}}(493\text{nm})$  (а) та  $I_{\text{red}}(620\text{nm})/I_{\text{blue}}(493\text{nm})$  (б) від концентрації  $\text{Pr}^{3+}$  у сполуках та фазах  $\text{SrLa}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ .



Залежність співвідношення інтенсивності червоної та синьої смуг випромінювання  $I_{\text{red}}(609\text{nm})/I_{\text{blue}}(493\text{nm})$  (а) та  $I_{\text{red}}(620\text{nm})/I_{\text{blue}}(493\text{nm})$  (б) від концентрації  $\text{Pr}^{3+}$  у сполуці  $\text{SrTiO}_3$ .



Залежність співвідношення інтенсивностей червоної та синьої смуг випромінювання  $I_{\text{red}609\text{nm}} / (I_{\text{red}609\text{nm}} + I_{\text{blue}493\text{nm}})$  від концентрації  $\text{Pr}^{3+}$  у сполуках та фазах  $\text{SrLa}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (а) та  $\text{SrTiO}_3$  (б).



Залежність співвідношення інтенсивностей червоної та синьої смуг випромінювання  $I_{\text{red}620\text{nm}} / (I_{\text{red}620\text{nm}} + I_{\text{blue}493\text{nm}})$  від концентрації  $\text{Pr}^{3+}$  у сполуках та фазах  $\text{SrLa}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (а) та  $\text{SrTiO}_3$  (б).