

1. Trofimenko S. // Chem. Rew. -1993. -P. 943.
2. La Monica G., Ardizzoia G.A. // Prog. Inorg.Chem. -1997. -**46**. -P. 151.
3. Kramer R. // Coord. Chem. Rev. -1999. -**82**. -P. 243.
4. Raptis R., Georgakaki I., Hockless D. // Angew. Chem. Int. Ed. -1999. -**38**. -P. 1632—1634.
5. Kramer R., Fritsky I.O., Pritzkow H., Kowbasyuk L.A. // J. Chem. Sos., Dalton Trans. -2002. -№ 7. -P. 1307—1314.
6. Serebyuk M., Haukka M., Fritsky I.O. et al. // Dalton Trans. -2007. -P. 3183—3194.
7. Halerow M.A. // Angew. Chem., Int. Ed. -2001. -**40**. -P. 346.
8. Jain S.L., Bhattacharyya P., Milton H.L. et al. // Dalton Trans. -2004. -P. 862.
9. Скопенко В.В., Лампека Р.Д., Фрицький І.О. // Докл. АН СССР. -1990. -**312**, № 1. -С. 123—128.
10. Fritsky I.O., Lampeka R.D., Kravtsov V.Kh., Simonov Yu.A. // Acta. Cryst. -1993. № 6. -P. 1041—1044.
11. Скопенко В.В., Гарновський А.Д., Козозей В.Н. Прямой синтез координационных соединений. -Киев: Вентури, 1997.
12. Sheldrick G.M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement. -University of Göttingen, Germany, 1997.
13. Скопенко В.В., Зуб В.Я. Координаційна хімія. Практикум. -Київ: Вид-во Київ. ун-ту, 2002.
14. Порай-Кошиц М.А. // Журн. структур. химии. -1980. -**21**, № 3. -P. 147—180.
15. Davydenko Y.M., Fritsky I.O., Pavlenko V.O. et al. // Acta Cryst. -2009. -P. 691—692.
16. Karmakar A., Bania K., Baruah A.M., Baruah B.J. // Inorg. Chem. Com. -2007. -**10**. -P. 959—964.
17. Deka K., Laskar M., Baruah B.J. // Polyhedron. -2006. -**25**. -P. 2525—2529.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 29.09.2010

УДК 546.431'651'824

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська

ИЗОМОРФНЕ ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ У ШАРУВАТІЙ СТРУКТУРІ ТИТАНАТІВ ДІОНА–ЯКОБСОНА $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

Визначено та проаналізовано умови ізоморфних заміщень атомів в А- і В-позиціях тришарової структури титанатів $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ по типам $\text{BaLn}_{2-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}; \text{Ln}^I = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$), $\text{Ba}_{1-x}\text{A}^{II}_x\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}^{II} = \text{Ca}, \text{Sr}$), $\text{BaLa}_2\text{Ti}_{3-x}\text{B}^{IV}_x\text{O}_{10}$ ($\text{B}^{IV} = \text{Zr}, \text{Sn}$) та $\text{BaLa}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{10}$. Встановлено необхідні критерії реалізації ізоморфнозаміщених шаруватих фаз на основі титанатів $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, які враховують геометричний фактор, а також характер хімічних зв'язків у кристалах.

Досить дієвим способом впливу на властивості оксидних сполук є заміщення атомів у різних кристалографічних позиціях їх структури, тому дослідження можливості ізоморфних заміщень атомів у шаруватій перовськітоподібній структурі (ШПС) титанатів Діона–Якобсона (DJ) $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, які володіють комплексом цінних діелектричних та люмінесцентних властивостей [1—3], має безсумнівне наукове та практичне значення. На підставі одержаних результатів можна буде визначити критерії існування ізоморфнозаміщених фаз DJ на основі титанатів $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ і використати їх для цілеспрямованого пошуку та синтезу нових матеріалів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У даній роботі проведено дослідження умов ізовалентних заміщень атомів РЗЕ в кубоокта-

едричних позиціях ШПС $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ по типу $\text{BaLn}_{2-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}; \text{Ln}^I = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$), атомів барію у міжблочних шарах по типу $\text{Ba}_{1-x}\text{A}^{II}_x\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}^{II} = \text{Ca}, \text{Sr}$) та атомів титану в оксигенооктаедричних позиціях по типу $\text{BaLa}_2\text{Ti}_{3-x}\text{B}^{IV}_x\text{O}_{10}$ ($\text{B}^{IV} = \text{Zr}, \text{Sn}$), а також умов гетеровалентного заміщення атомів титану по типу $\text{BaLa}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{10}$.

На підставі результатів наших досліджень механізмів утворення індивідуальних тришарових титанатів DJ $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [4] одержання ізоморфнозаміщених полікристалічних зразків на їх основі проводили шляхом термообробки сумісноосаджених гідроксикарбонатів (СОГК) барію, РЗЕ, титану та інших металів в умовах, які забезпечували повноту їх взаємодії (при 1670 К і часі витримки 4 год). Як вихідні використовували водні розчини BaCl_2 ,

© Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, 2011

Величини меж ізоморфного заміщення атомів в А- і В-позиціях ШПС титанатів $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ та відповідні значення середніх кристалічних іонних радіусів атомів А-позиції (\bar{R}_{AVIII}) і співвідношення $\bar{R}_{\text{AVIII}}/\bar{R}_{\text{BVI}}$ для фаз із ШПС

Елементи	Інтервал значень x	\bar{R}_{AVIII} або \bar{R}_{BVI} , нм	$\bar{R}_{\text{AVIII}}/\bar{R}_{\text{BVI}}$	
Ln	Ln^{I}	Заміщення атомів РЗЕ по типу $\text{BaLn}_{2-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$		
La	Gd	$0 \leq x < (1.5 \div 1.6)$	$(0.1330 \div 0.1333) < \bar{R}_{\text{AVIII}} \leq 0.1387$	$1.79 < \bar{R}_{\text{AVIII}}/\bar{R}_{\text{BVI}} \leq 1.86$
	Dy	$0 \leq x < (0.5 \div 0.6)$	$(0.1360 \div 0.1365) < \bar{R}_{\text{AVIII}} \leq 0.1387$	$1.83 < \bar{R}_{\text{AVIII}}/\bar{R}_{\text{BVI}} \leq 1.86$
	Er	$0 \leq x < 0.1$	$0.1381 < \bar{R}_{\text{AVIII}} \leq 0.1387$	$1.85 < \bar{R}_{\text{AVIII}}/\bar{R}_{\text{BVI}} \leq 1.86$
	Lu	$0 \leq x < 0.1$	$0.1380 < \bar{R}_{\text{AVIII}} \leq 0.1387$	$1.85 < \bar{R}_{\text{AVIII}}/\bar{R}_{\text{BVI}} \leq 1.86$
Nd	Dy	$0 \leq x < (0.5 \div 0.6)$	$(0.1336 \div 0.1339) < \bar{R}_{\text{AVIII}} \leq 0.1353$	$1.79 < \bar{R}_{\text{AVIII}}/\bar{R}_{\text{BVI}} \leq 1.82$
	Er	$0 \leq x < 0.1$	$0.1349 < \bar{R}_{\text{AVIII}} \leq 0.1353$	$1.81 < \bar{R}_{\text{AVIII}}/\bar{R}_{\text{BVI}} \leq 1.82$
	Lu	$0 \leq x < 0.1$	$0.1348 < \bar{R}_{\text{AVIII}} \leq 0.1353$	$1.81 < \bar{R}_{\text{AVIII}}/\bar{R}_{\text{BVI}} \leq 1.82$
A^{II}		Заміщення атомів барію по типу $\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x^{\text{II}}\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$		
Ca	$0 \leq x < 0.1$	$0.1377 < \bar{R}_{\text{AVIII}} \leq 0.1387$	$1.85 < \bar{R}_{\text{AVIII}}/\bar{R}_{\text{BVI}} \leq 1.86$	
Sr	$0 \leq x < 0.15$	$0.1379 < \bar{R}_{\text{AVIII}} \leq 0.1387$	$1.85 < \bar{R}_{\text{AVIII}}/\bar{R}_{\text{BVI}} \leq 1.86$	
B^{VI}		Заміщення атомів титану по типу $\text{BaLa}_2\text{Ti}_{3-x}\text{B}_x^{\text{IV}}\text{O}_{10}$		
Zr	$0 \leq x < 0.1$	$0.0745 \leq \bar{R}_{\text{BVI}} < 0.0748$	$1.85 \leq \bar{R}_{\text{AVIII}}/\bar{R}_{\text{BVI}} < 1.86$	
Sn	$0 \leq x < 0.15$	$0.0745 \leq \bar{R}_{\text{BVI}} < 0.0749$	$1.85 \leq \bar{R}_{\text{AVIII}}/\bar{R}_{\text{BVI}} < 1.86$	
		Гетеровалентне заміщення атомів титану по типу $\text{BaLa}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{10}$		
	$0 \leq x < 0.1$	$0.0745 \leq \bar{R}_{\text{BVI}} < 0.0746$	$1.85 \leq \bar{R}_{\text{AVIII}}/\bar{R}_{\text{BVI}} < 1.86$	

П р и м і т к и. Крок значень x при синтезі зразків складав 0.1, а в деяких випадках 0.05; (\div) — інтервал значень x , в якому за даними РФА знаходиться межа ізоморфного заміщення; використано систему кристалічних іонних радіусів [5].

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, TiCl_4 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, SnCl_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ марок х.ч. та метанольний розчин NbCl_5 кваліфікації ос.ч., осаджувачем являвся водний буферний розчин $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ з $\text{pH} \approx 8.5$. Рентгенографічні дослідження виконані на дифрактометрі ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з Ni -фільтром).

Дані рентгенографічного дослідження термооброблених у таких умовах зразків показали можливість часткового ізоморфного заміщення атомів у ШПС титанатів DJ $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (таблиця), а дифрактограми одержаних фаз із ШПС добре індексуються у ромбічній сингонії (можливі просторові групи — центросиметрична Stct або нецентросиметричні полярні групи $\text{Cmc}2_1$ і $\text{C}2\text{cm}$).

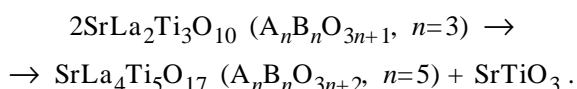
У результаті руйнації ШПС при перевищенні межі ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в ШПС $\text{BaLn}_{2-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ утворюється фаза на основі $\text{Ln}_2^{\text{I}}\text{Ti}_2\text{O}_7$ із структурою типу ПХ (пр. гр. $\text{Fd}3\text{m} = \text{O}_h^7$), а також фаза на основі BaTiO_3 зі струк-

турою перовськіту. Зразки ж валового складу $\text{BaLn}_2^{\text{I}}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ становлять еквімолярну суміш двох сполук — пірохлору $\text{Ln}_2^{\text{I}}\text{Ti}_2\text{O}_7$ та перовськіту BaTiO_3 .

Аналогічна якісна картина фазових співвідношень спостерігається і при ізовалентному заміщенні атомів титану по типу $\text{BaLa}_2\text{Ti}_{3-x}\text{B}_x^{\text{IV}}\text{O}_{10}$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Zr}, \text{Sn}$), при цьому кінцевими ($x=3$) сполуками зі структурою пірохлору та перовськіту є відповідно $\text{La}_2\text{B}^{\text{IV}}_2\text{O}_7$ та $\text{BaB}^{\text{IV}}\text{O}_3$.

Найбільш цікавими виявилися зміни фазових співвідношень при ізовалентному заміщенні атомів барію в міжблочному шарі ШПС $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, $n=3$) по типу $\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x^{\text{II}}\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Так, при заміщенні атомів барію на атоми стронцію спочатку ($x=0.15$) утворюється двофазна система, яка складається із фази зі структурою типу перовськіту та фази типу DJ із ШПС на основі $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. При більших значеннях x ($x=0.5$) зразки залишаються двофазними, але замість тришаро-

вої фази типу DJ із ШПС на основі $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ утворюється п'ятишарова фаза на основі сполуки $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, яка належить до іншого сімейства шаруватих перовськітоподібних сполук — $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$. Спроби одержання неіснуючої гіпотетичної тришарової сполуки DJ $\text{SrLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($x=1$) виявилися невдалими, оскільки при цьому відбувається процес:



Подібний характер фазових співвідношень спостерігається і при заміщенні атомів барію в ШПС $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ на атоми кальцію.

Найбільш вірогідною причиною переходу ШПС сполук DJ $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$) у ШПС $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$) при ізовалентному заміщенні міжблочних атомів барію є, очевидно, розмірний фактор та різний ступінь упорядкованості атомів у ШПС сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ та $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$. Значна різниця у розмірах катіонів сприяє їх упорядкованому розподілу в структурі, що і має місце в ШПС $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, в якій іони Ba^{2+} набагато більші за розмірами, ніж іони La^{3+} (для пари $\text{Ba}^{2+}-\text{La}^{3+}$ $\Delta R_{\text{VII}}/R_{\text{La}} = 20\%$) і впорядковано заселяють позиції лише у міжблочному просторі ШПС.

Незначна різниця у розмірах катіонів (для пари $\text{Sr}^{2+}-\text{La}^{3+}$ $\Delta R_{\text{XIII}}/R_{\text{La}} = 5\%$, а для пари $\text{Ca}^{2+}-\text{La}^{3+}$ $\Delta R_{\text{XIII}}/R_{\text{La}} = 1.3\%$) сприяє їх статистичному розподілу, а саме такий характер локалізації катіонів стронцію та кальцію і має місце в ШПС $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ca}$) [6]. Тому заміна іонів барію в ШПС сполуки DJ $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$) на іони стронцію або кальцію буде сприяти утворенню представників іншого сімейства сполук із ШПС, а саме — $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$). Слід зазначити, що більш логічним видавалося б утворення із тришарового титанату DJ складу $\text{SrLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ шестишарового представника сімейства сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ — $\text{Sr}_2\text{La}_4\text{Ti}_6\text{O}_{20}$. Проте, як показано в роботі [7], така сполука не існує, а замість неї завжди утворювалась суміш п'ятишарового $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та перовськіту SrTiO_3 , що підтверджується також і нашими результатами.

Співставлення кількісних значень меж ізоморфного заміщення показало, що серед зазначених вище трьох типів кристаліграфічних позицій у ШПС $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ найбільшою ізоморфною ємністю характеризується позиція всередині кубооктаедричних пустот, в якій розташовані атоми

РЗЕ (таблиця). При цьому максимальний ступінь ізовалентного заміщення (x) атомів РЗЕ в ШПС $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ по типу $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Ln}^{\text{I}} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$) обернено пропорційний різниці у величинах кристалічних іонних радіусів Ln і Ln^{I} . Мінімальні величини \bar{R}_{AVIII} характерні для шаруватих фаз $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ із великими Ln^{I} (0.1330—0.1333 нм для $\text{BaLa}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ та 0.1336—0.1339 для $\text{BaNd}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$) і дуже близькі до значення \bar{R}_{AVIII} для крайнього члену ряду тришарових титанатів DJ — $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (0.1332 нм). Цей факт вказує на неможливість одержання індивідуальних тришарових сполук $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ з $\text{Ln} = \text{Eu}-\text{Lu}$, оскільки для них величини \bar{R}_{AVIII} менші мінімально можливого значення для фаз $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ із ШПС. Додатковим підтвердженням цього висновку є невдалі спроби синтезу шаруватої перовськітоподібної сполуки DJ $\text{BaEu}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [4].

Аналіз встановлених значень меж ізоморфного заміщення атомів у ШПС титанатів DJ $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ показав також, що зазначені титанати характеризуються набагато меншою ізоморфною ємністю у порівнянні із титанатами $\text{A}^{\text{II}}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ спорідненого їм сімейства Руддлессена–Поппера, для яких характерно утворення необмежених рядів твердих розчинів, зокрема таких як $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_{n-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3n+1}$ [8], $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_4$ [9], $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ [10]. Оскільки величина ізоморфної ємності певною мірою характеризує стабільність структури, зазначений факт свідчить, що ШПС титанатів DJ $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ значно менш стабільна, ніж ШПС титанатів Руддлессена–Поппера $\text{A}^{\text{II}}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$.

Цілеспрямований синтез нових матеріалів на основі ізоморфнозаміщених титанатів DJ $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ із ШПС неможливий без розуміння факторів, які визначають їх стабільність та без визначення і застосування критеріїв їх існування. У даній роботі вперше встановлені критерії існування титанатів DJ $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ із ШПС з урахуванням одержаних нами даних про умови ізоморфних заміщень та впливу таких факторів, як координаційне число атомів типу А і В ($\text{KЧ}_A = 8$ і 12 , $\text{KЧ}_B = 6$), геометричний критерій у вигляді співвідношення кристалічних іонних радіусів атомів А- і В-позицій — $\bar{R}_{\text{AVIII}}/\bar{R}_{\text{VI}}$ і $\bar{R}_{\text{LVIII}}/\bar{R}_{\text{VI}}$ та характер хімічних зв'язків у полідрах кристалічної ґратки $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.

Вплив останнього фактора враховувався за допомогою відносної іонності зв'язку (I_{AO}), яка дорівнює відношенню середнього значення сту-

пеня іонності зв'язку А–О (i_{AO}) до суми середніх значень іонностей усіх зв'язків катіон–оксиген у даному кристалі: $I_{AO} = i_{AO} / (i_{AO} + i_{BO})$ і характеризує частку іонності зв'язку А–О у системі всіх зв'язків кристалу. Ступені іонності зв'язків i_{AO} та i_{BO} визначали зі співвідношення:

$$i_{AO(BO)} = f(\Delta X_{A(B)}^k),$$

де $\Delta X_{A(B)}^k = X_O^k - X_{A(B)}^k$ — різниця електронегативностей атомів оксигену та атомів типу А, або, відповідно, В, по шкалі кристалічних електронегативностей [11].

З урахуванням одержаних у даній роботі даних про умови ізоморфного заміщення величини геометричного критерію і відносної іонності зв'язку I_{AO} для всіх відомих на даний час сполук та фаз DJ типу $BaLn_2Ti_3O_{10}$ з ШПС знаходяться в межах:

$$1.79 < \bar{R}_{AVIII} / \bar{R}_{BVI} \leq 1.86;$$

$$1.85 < \bar{R}_{LnXII} / \bar{R}_{BVI} \leq 2.01;$$

$$0.581 < I_{A-O} \leq 0.585.$$

Визначені критерії значно спрощують задачу направлено синтезу нових ізоморфнозаміщених фаз DJ типу $BaLn_2Ti_3O_{10}$ із ШПС, однак слід відзначити, що вони є необхідними, але недостатніми, оскільки існують фази, які їм задовольняють, але не мають ШПС. Це обумовлено, очевидно, тим, що на можливість утворення та існування сполук та фаз DJ типу $BaLn_2Ti_3O_{10}$ із ШПС впливають не тільки розміри й величини електронегативностей атомів типу А і В, але й ряд інших факторів, зокрема особливості будови їх ШПС.

Таким чином, одержані результати дозволили вперше визначити умови різнотипних ізоморфних заміщень атомів у А- і В-позиціях тришарової структури титанатів DJ $BaLn_2Ti_3O_{10}$ та встановити необхідні критерії реалізації ізоморфнозаміщених шаруватих фаз на їх основі, які можуть бути використані для цілеспрямованого пошуку та синтезу нових функціональних матеріалів на основі $BaLn_2Ti_3O_{10}$.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

РЕЗЮМЕ. Определены и проанализированы условия изоморфных замещений атомов в А- и В-позициях трехслойной структуры титанатов $BaLn_2Ti_3O_{10}$ по типам $BaLn_{2-x}Ln^I_xTi_3O_{10}$ ($Ln = La, Nd$; $Ln^I = Gd, Dy, Er, Lu$), $Ba_{1-x}A^{II}_xLa_2Ti_3O_{10}$ ($A^{II} = Ca, Sr$), $BaLa_2Ti_{3-x}B^{IV}_xO_{10}$ ($B^{IV} = Zr, Sn$) и $BaLa_2Ti_{3-x}Fe_{x/2}Nb_{x/2}O_{10}$. Установлены необходимые критерии реализации изоморфнозамещенных слоистых фаз на основе титанатов $BaLn_2Ti_3O_{10}$, учитывающие геометрический фактор, а также характер химических связей в кристаллах.

SUMMARY. The conditions of isomorphic substitution of atoms in А- and В-positions in three-layer structure titanates $BaLn_2Ti_3O_{10}$ on types $BaLn_{2-x}Ln^I_xTi_3O_{10}$ ($Ln = La, Nd$; $Ln^I = Gd, Dy, Er, Lu$), $Ba_{1-x}A^{II}_xLa_2Ti_3O_{10}$ ($A^{II} = Ca, Sr$), $BaLa_2Ti_{3-x}B^{IV}_xO_{10}$ ($B^{IV} = Zr, Sn$) and $BaLa_2Ti_{3-x}Fe_{x/2}Nb_{x/2}O_{10}$ were determined and analyzed. Necessary criteria of realization of isomorphically substituted layered phases on a base of titanates $BaLn_2Ti_3O_{10}$, taking into account the geometrical factor, and also character of chemical connections in crystals were established.

1. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K. // Progress in Solid State Chemistry. -2008. -**36**, № 4. -P. 253—387.
2. Schaak R.E., Mallouk T.E. // Chemistry of Materials. -2002. -**14**, № 4. -P. 1455—1471.
3. Titov Y., Bojko V., Krayevska Ya. et al. // Abstr.Int. Conf. "Functional Materials". -Partenit, 2007. -P. 372.
4. Titov Y.A., Slobodyanik N.S., Kraevskaya Ya.A. et al. // Theoret. and Experiment. Chem. -2007. -**43**, № 6. -P. 380—384.
5. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. -1976. -**A32**, № 5. -P. 751—767.
6. Тітов Ю.О., Белявіна Н.М., Марків В.Я та ін // Доп. НАН України. -2004. -№ 10. -С. 147—152.
7. Герман М., Ковба Л.М., Штурм К. // Журн. неорган. химии. -1984. -**29**, № 9. -С. 2201—2205.
8. Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Краєвська Я.А. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 7. -С. 17—22.
9. Hungria T., Castro A. // J. Alloys and Compounds. -2007. -**436**. -P. 266—271.
10. Hawkins K., White T.J. // Philosoph. Transactions: Phys. Sci. and Eng. -1991. -**336**. -P. 541—569.
11. Бацанов С.С. Журн. неорган. химии. -1975. -**20**, № 10. -С. 2595—2600.

Надійшла 02.07.2010