

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

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

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

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

Одним із основних шляхів регулювання характеристик сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ є ізоморфне заміщення атомів у різних кристалографічних позиціях їх ШПС.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

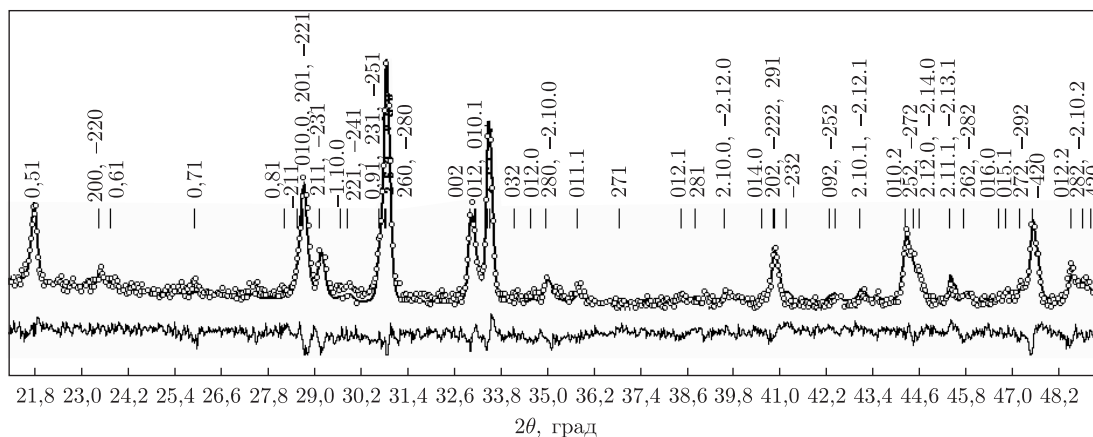


Рис. 1. Експериментальна (кружки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (нижня лінія) дифрактограми $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Cu K}\alpha_1$ випромінювання)

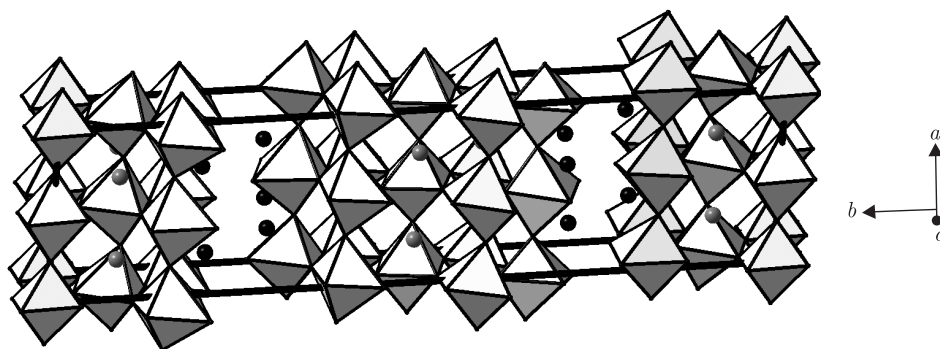


Рис. 2. Кристалічна структура $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ у вигляді октаедрів TiO_6 та атомів (Ca, Pr, Gd) (1, 2) (чорні кружки) і атомів (Ca, Pr) (3, 4, 5) (сірі кружки)

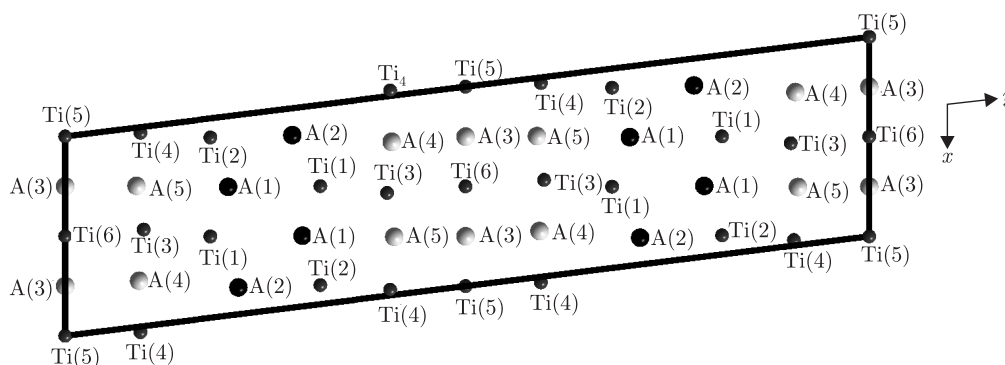


Рис. 3. Проекція кристалічної структури $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ на площину xy (наведені тільки важкі атоми) (A(1) – $0,20\text{Ca} + 0,34\text{Pr} + 0,46\text{Gd}$, A(2) – $0,10\text{Ca} + 0,38\text{Pr} + 0,52\text{Gd}$, A(3) – $0,20\text{Ca} + 0,80\text{Pr}$, A(4) – $0,20\text{Ca}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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 26.07.2013

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

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

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

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

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

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

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

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