

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.03.104>

УДК 546.43'65'824 + 548.312.3

Ю.О. Тітов¹, Н.М. Білявина¹, М.С. Слободяник¹, М.В. Тимошенко¹, В.В. Чумак²

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

²Житомирський державний університет ім. Івана Франка

E-mail: tit@univ.kiev.ua

Вплив ізовалентного заміщення атомів лантану в $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ на будову його шаруватої перовськітоподібної структури

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником

Встановлено умови заміщення атомів La на атоми Nd у шаруватій перовськітоподібній структурі (ШПС) титанату $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. Методом рентгенівської дифракції порошку визначено ШПС фази $\text{BaLa}_{2,5}\text{Nd}_{1,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ зі ступенем заміщення, близьким до максимального. Аналіз будови ШПС $\text{BaLa}_{2,5}\text{Nd}_{1,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ показав, що входження атомів Nd в ШПС $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ призводить до збільшення ступеня деформації міжблочних поліедрів $(\text{Ba},\text{Ln})\text{O}_{12}$ та зменшення довжини міжблочних відстаней $(\text{Ba},\text{Ln})1 - 3\text{O}1$. Обидва фактори дестабілізують ШПС і обмежують область існування твердих розчинів $\text{BaLa}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ значенням $x \leq 1,55$.

Ключові слова: титанат $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, шарувата перовськітоподібна структура, порошкова рентгенівська дифракція.

Наявність у титанатів $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) з шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) комплексу цінних діелектричних властивостей [1–5] дає підставу віднести їх до перспективних матеріалів мікрохвильової техніки. Зокрема, як показано в [5], для $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) значення $Q \cdot f$ та ϵ_r знаходяться в діапазонах 16222–50215 ГГц і 44,7–49,1 відповідно, а температурний коефіцієнт резонансної частоти τ_f — у межах від –13 до –25 ppm/°C.

Одним із шляхів регулювання характеристик оксидних сполук є ізоморфні заміщення атомів у їх структурі. Проте до цього часу синтезовані лише лантанвмісні титанати $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, що обмежує встановлення зв'язків склад — будова ШПС, без знання яких неможливий синтез нових матеріалів на основі $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$.

Мета даної роботи — дослідження впливу ізовалентного заміщення атомів лантану в титанаті $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ по типу $\text{BaLa}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ на будову ШПС.

Синтез зразків $\text{BaLa}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ проведено термообробкою при 1570 К шихти спільно осаджених гідроксикарбонатів за методикою, описаною в [6]. Як вихідні використані водні розчини $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ та TiCl_4 марок „хч”.

Кристалічна структура $\text{BaLa}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ визначена методом Рітвельда. Рентгенівські дифракційні спектри полікристалічних зразків записано на дифрактометрі Shimadzu XRD-

© Ю.О.Тітов, Н.М.Білявина, М.С.Слободяник, М.В. Тимошенко, В.В.Чумак, 2018

6000 у дискретному режимі (крок сканування $0,02^\circ$, експозиція в точці 7 с, кути $2\theta = 18-83^\circ$) на мідному фільтрованому (дуговий графітовий монохроматор перед лічильником) CuK_α випромінюванні. Початкова обробка дифрактограм, а також структурні розрахунки проведено з використанням апаратно-програмного комплексу [7].

Результати рентгенівського дослідження кристалічних продуктів термообробки шихти СОГ із співвідношеннями $\text{Ba}:\text{La}:\text{Nd}:\text{Ti} = 1:(4-x):x:4$ показали, що фази $\text{BaLa}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ з ШПС існують при $0 \leq x \leq 1,55$ (рис. 1). Характер залежності об'ємів елементарних комірок фаз $\text{BaLa}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ із ШПС від ступеня заміщення атомів лантану відповідає закону Вегарда, що дає підставу розглядати їх як обмежений ряд твердих розчинів. З перевищенням межі ізоморфного заміщення атомів лантану відбувається розклад фаз з ШПС за схемою



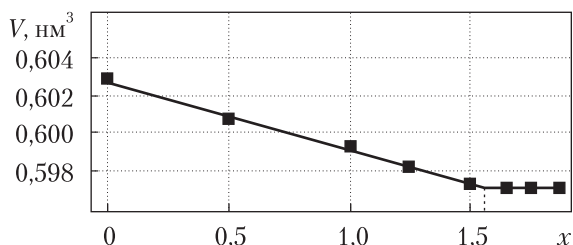
Виходячи з встановлених умов існування фаз з ШПС в системі $\text{BaLa}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, для вирішення поставленої задачі нами було проведено визначення будови ШПС для фази $\text{BaLa}_{2,5}\text{Nd}_{1,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ зі ступенем заміщення атомів лантану ($x = 1,5$), близьким до максимально можливого ($x = 1,55$).

Індексування дифрактограм одержаного термообробкою шихти спільно осаджених гідроксикарбонатів $\text{BaLa}_{2,5}\text{Nd}_{1,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ показало, що вони задовільно індексуються в тригональній сингонії. Систематика погасань відбиттів, а також нелінійно-оптичні характеристики вказують на належність кристалічної структури $\text{BaLa}_{2,5}\text{Nd}_{1,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ до центросиметричної просторової групи $P-3c1$.

Первинну оцінку координат атомів для початкової моделі ШПС фази $\text{BaLa}_{2,5}\text{Nd}_{1,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ проведено за структурними даними для титанату $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (пр. гр. $P-3c1$) [8]. Близькість факторів атомного розсіювання атомів Ba та La і Nd унеможливило однозначне визначення способу їх розміщення в перовськітоподібних блоках ШПС $\text{BaLa}_{2,5}\text{Nd}_{1,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, тому уточнення її структури проведено в припущенні статистичного розподілу атомів Ba та La і Nd по позиціях у центрі (2a), у проміжній позиції (4d) та на краю блока (4d) (табл. 1). Зіставлення експериментальних і розрахованих для такої моделі структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність. Результати уточнення координатних та теплових параметрів ШПС $\text{BaLa}_{2,5}\text{Nd}_{1,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, а також дифракційні дані наведено в табл. 1, 2 та на рис. 2, 3.

Кристалічна структура $\text{BaLa}_{2,5}\text{Nd}_{1,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ побудована з двовимірних (нескінченних у напрямках осей X і Y) перовськітоподібних блоків завтовшки в чотири шари, з'єднаних вершинами октаєдрів TiO_6 (див. рис. 2). Одна п'ята октаєдричних позицій у перовськітоподібному блоці вакантна. Безпосередній зв'язок між зовнішньоблочними октаєдрами TiO_6 сусідніх перовськітоподібних блоків у ШПС $\text{BaLa}_{2,5}\text{Nd}_{1,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ відсутній. Блоки розділені шаром деформованих кубооктаєдрів $(\text{Ba},\text{La},\text{Nd})\text{IO}_{12}$ і утримуються разом за допомогою

Рис. 1. Залежність об'єму елементарних комірок фаз із ШПС складу $\text{BaLa}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ від ступеня заміщення атомів лантану (значення x)



зв'язків — О — (Ba,La,Nd)1 — О —. Таке розташування кубооктаедра (Ba,La,Nd)1O₁₂ обумовлює його найбільший ступінь деформації порівняно з внутрішньоблочними поліедрами (Ba,La,Nd)2O₁₂ і (Ba,La,Nd)3O₁₂ в ШПС BaLa_{2,5}Nd_{1,5}Ti₄O₁₅ (див. табл. 2). З дванадцяти атомів кисню поліедра (Ba,La,Nd)1O₁₂ дев'ять (шість O1 та три O2) належать до того ж блока, що і атоми (Ba,La,Nd)1, а три атоми кисню (O1) — до сусіднього блока (див. рис. 3). Координаційний поліедр внутрішньоблочних атомів (Ba,La,Nd)2 і (Ba,La,Nd)3 являє собою деформований кубооктаедр (див. табл. 2). Згідно з даними [8], в ШПС BaLa₄Ti₄O₁₅ має місце впорядкована локалізація великих атомів барію лише у зовнішньоблочних позиціях типу 4d, чим і обумовлений найбільший розмір поліедрів (Ba,La)1O₁₂. Враховуючи ізоструктурність BaLa₄Ti₄O₁₅ та BaLa_{2,5}Nd_{1,5}Ti₄O₁₅, можна припустити аналогічний розподіл атомів Ba та La з Nd в ШПС останнього. На користь цього припущення свідчить найбільше значен-

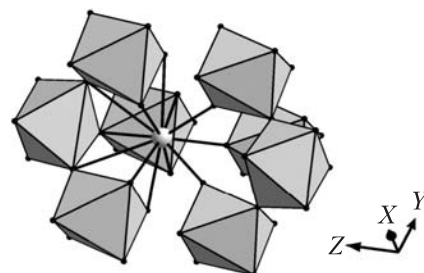
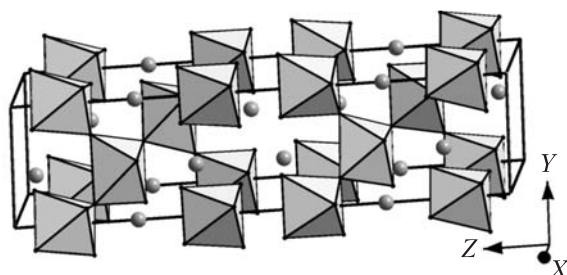


Рис. 2. Кристалічна структура BaLa_{2,5}Nd_{1,5}Ti₄O₁₅ у вигляді октаедрів TiO₆ та атомів Ba, La, Nd (кружечки)

Рис. 3. Будова міжблочної границі в ШПС BaLa_{2,5}Nd_{1,5}Ti₄O₁₅ у вигляді октаедрів TiO₆ та атомів Ba, La, Nd (сірий кружечок)

Таблиця 1. Структурні дані BaLa_{2,5}Nd_{1,5}Ti₄O₁₅

Позиція	Атом	Заповнення	X	Y	Z
4d	A1	0,2Ba + 0,8Ln	0,66667	0,33333	0,4635(3)
4d	A2	0,2Ba + 0,8Ln	0,33333	0,66667	0,3592(2)
2a	A3	0,2Ba + 0,8Ln	0	0	0,25
4c	Ti1	1	0	0	0,4115(3)
4d	Ti2	1	0,66667	0,33333	0,3027(2)
12g	O1	1	0,856(3)	0,195(2)	0,547(3)
12g	O2	1	0,295(2)	0,093(2)	0,344(2)
6f	O3	1	0,513(2)	0	0,25
Просторова група			P-3c1 (№ 165)		
Періоди елементарної комірки, нм			a = 0,55499(5), c = 2,2386(2)		
Незалежні відбиття			138		
Загальний ізотропний В фактор, нм ²			0,47(4) · 10 ⁻²		
Параметр текстури			τ = 0,83(1), вісь текстури [001]		
Фактор недостовірності			R _w = 0,046		

ня середньої довжини відстані $((Ba,La,Nd)1 - O)_{\text{сеп}}$ серед таких для міжблочних поліедрів $(Ba,La,Nd)O_{12}$ в ШПС $BaLa_{2,5}Nd_{1,5}Ti_4O_{15}$ (див. табл. 2).

Аналіз кристалографічних характеристик фази $BaLa_{2,5}Nd_{1,5}Ti_4O_{15}$ зі ступенем заміщення атомів лантану, близьким до максимального, та незаміщеного титанату $BaLa_4Ti_4O_{15}$ показав, що входження в А-позицію ШПС титанату $BaLa_4Ti_4O_{15}$ менших, ніж атом лантану, атомів неодиму зумовлює такі зміни в її будові:

- значно скорочується довжина міжблочних зв'язків $(Ba,Ln)1 - 3O1$;
- істотно зростає ступінь деформації міжблочних поліедрів $(Ba,Ln)1O_{12}$ (див. табл. 2).

Зменшення відстані між перовськітоподібними блоками наближає будову двовимірної ШПС до будови тривимірного, термодинамічно більш стабільного перовськіту, а збільшення ступеня деформації міжблочних поліедрів $(Ba,La,Nd)1O_{12}$ призводить до зростання на-

Таблиця 2. Міжатомні відстані (нм) і ступінь деформації (Δ) поліедрів $(Ba,Ln)O_{12}$ та TiO_6 в кристалічних структурах $BaLa_{2,5}Nd_{1,5}Ti_4O_{15}$ та $BaLa_4Ti_4O_{15}$ [8]

$BaLa_{2,5}Nd_{1,5}Ti_4O_{15}$		$BaLa_4Ti_4O_{15}$ [8]	
Відстані	d , нм	Відстані	d , нм
$(Ba,La,Nd)1 - 3O1$	0,245(2)*	$(Ba,La)1 - 3O1$	0,258
$(Ba,La,Nd)1 - 3O1$	0,264(2)	$(Ba,La)1 - 3O1$	0,264*
$(Ba,La,Nd)1 - 3O1$	0,293(3)	$(Ba,La)1 - 3O1$	0,307
$(Ba,La,Nd)1 - 3O2$	0,323(3)	$(Ba,La)1 - 3O2$	0,311
$((Ba,La,Nd)1 - O)_{\text{сеп}}$	0,281	$((Ba,La)1 - O)_{\text{сеп}}$	0,285
$\Delta(Ba,La,Nd)1O_{12}$	$110 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(Ba,La)1O_{12}$	$72 \cdot 10^{-4}$
$(Ba,La,Nd)2 - 3O1$	0,263(2)	$(Ba,La)2 - 3O1$	0,251
$(Ba,La,Nd)2 - 3O2$	0,250(2)	$(Ba,La)2 - 3O2$	0,253
$(Ba,La,Nd)2 - 3O3$	0,292(2)	$(Ba,La)2 - 3O3$	0,292
$(Ba,La,Nd)2 - 3O2$	0,310(3)	$(Ba,La)2 - 3O2$	0,307
$((Ba,La,Nd)2 - O)_{\text{сеп}}$	0,279	$((Ba,La)2 - O)_{\text{сеп}}$	0,276
$\Delta(Ba,La,Nd)2O_{12}$	$72 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(Ba,La)2O_{12}$	$78 \cdot 10^{-4}$
$(Ba,La,Nd)3 - 3O3$	0,270(2)	$(Ba,La)3 - 3O3$	0,252
$(Ba,La,Nd)3 - 6O2$	0,256(3)	$(Ba,La)3 - 6O2$	0,271
$(Ba,La,Nd)3 - 3O3$	0,285(2)	$(Ba,La)3 - 3O3$	0,305
$((Ba,La,Nd)3 - O)_{\text{сеп}}$	0,267	$((Ba,La)3 - O)_{\text{сеп}}$	0,275
$\Delta(Ba,La,Nd)3O_{12}$	$20 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(Ba,La)3O_{12}$	$48 \cdot 10^{-4}$
$Ti1 - 3O1$	0,188(1)	$Ti1 - 3O1$	0,184
$Ti1 - 3O2$	0,209(2)	$Ti1 - 3O2$	0,214
$(Ti1 - O)_{\text{сеп}}$	0,199	$(Ti1 - O)_{\text{сеп}}$	0,199
$\Delta Ti1O_6$	$28 \cdot 10^{-4}$	$\Delta Ti1O_6$	$57 \cdot 10^{-4}$
$Ti2 - 3O2$	0,203(2)	$Ti2 - 3O2$	0,191
$Ti2 - 3O3$	0,199(1)	$Ti2 - 3O3$	0,201
$(Ti2 - O)_{\text{сеп}}$	0,201	$(Ti2 - O)_{\text{сеп}}$	0,196
$\Delta Ti2O_6$	$1 \cdot 10^{-4}$	$\Delta Ti2O_6$	$7 \cdot 10^{-4}$

* Міжблочні відстані.

пруженості в міжблочному просторі ШПС. Такий характер структурних змін у будові ШПС фази $\text{BaLa}_{2,5}\text{Nd}_{1,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ сприяє дестабілізації ШПС і дає підстави для висновку, що саме ці фактори обумовлюють обмеженість області твердих розчинів $\text{BaLa}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($0 \leq x \leq 1,55$) з ШПС.

Таким чином, у даній роботі встановлено область існування та природу фаз $\text{BaLa}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ з ШПС та визначено будову ШПС фази $\text{BaLa}_{2,5}\text{Nd}_{1,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. На підставі аналізу одержаних результатів виявлено характер впливу ізовалентного заміщення атомів лантану в ШПС титанату $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ на ступінь деформації міжблочних поліедрів $(\text{Ba,Ln})\text{O}_{12}$ та на довжину міжблочних зв'язків $(\text{Ba,Ln}) - \text{O}$.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Sebastian M. T. Dielectric Materials for Wireless Communication. Oxford: Elsevier, 2008. 671 p.
2. Lichtenberg F., Herrnerge A., Wiedenmann K. Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, $\text{A}^I\text{A}_{k-1}\text{B}_k\text{O}_{3k+1}$ and $\text{A}_m\text{B}_{m-1}\text{O}_{3m}$. *Progr. Solid State Chem.* 2008. **36**, № 4. P. 253–387. doi: <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2008.10.001>
3. Pei J., Yue Z., Zhao F., Li W., Gui Z., Li L. Preparation and characterization of citrate sol-gel derived $\text{CaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ microwave dielectric ceramics. *Key Eng. Mater.* 2008. **368-372**. P. 167–169. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.368-372.167>
4. Li X., Zheng X., Liang B., Tang D., Zhang X. Synthesis and properties of $\text{CaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ microwave dielectric ceramics. *J. Chin. Ceram. Soc.* 2008. **36**, № 12. P. 1695–1699.
5. Jawahar I.N., Santha N.I., Sebastian M.T., Mohanan P. Microwave dielectric properties of $\text{MO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) ceramics. *J. Mater. Res.* 2002. **17**, № 12. P. 3084–3089.
6. Titov Yu.A., Slobodyanik N. S., Polubinskii V. V. Mechanisms for the formation of laminar titanates $\text{A}^{II}_{n-4}\text{La}_4\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{3n}$ from coprecipitated component systems. *Theor. Exp. Chem.* 2012. **48**, № 3. P. 189–193.
7. Марків В.Я., Білявіна Н.М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами. *Конструкційні та функціональні матеріали: Тези доп. Другої міжнар. наук. конф. (Львів, 14–16 жовт. 1997)*. Львів: Вид-во наук. тов-ва ім. Т.Г. Шевченка, 1997. С. 260–261.
8. Teneze N., Mercurio D., Trolliard G., Frit B. Cation-deficient perovskite-related compounds $(\text{Ba,Ln})\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{3n}$ ($n = 4, 5$, and 6): a Rietveld refinement from neutron powder diffraction data. *Mat. Res. Bull.* 2000. **35**, № 10. P. 1603–1614.

Надійшло до редакції 14.07.2017

REFERENCES

1. Sebastian, M. T. (2008). Dielectric Materials for Wireless Communication. Oxford: Elsevier.
2. Lichtenberg, F., Herrnerge, A. & Wiedenmann, K. (2008). Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, $\text{A}^I\text{A}_{k-1}\text{B}_k\text{O}_{3k+1}$ and $\text{A}_m\text{B}_{m-1}\text{O}_{3m}$. *Progr. Solid State Chem.*, 36, No. 4, pp. 253-387. doi: <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2008.10.001>
3. Pei, J., Yue, Z., Zhao, F., Li, W., Gui, Z. & Li, L. (2008). Preparation and characterization of citrate sol-gel derived $\text{CaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ microwave dielectric ceramics. *Key Eng. Mater.*, 368-372, pp. 167-169. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.368-372.167>
4. Li, X., Zheng, X., Liang, B., Tang, D. & Zhang, X. (2008). Synthesis and properties of $\text{CaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ microwave dielectric ceramics. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 36, No. 12, pp. 1695-1699.
5. Jawahar, I. N., Santha, N. I., Sebastian, M. T. & Mohanan, P. (2002). Microwave dielectric properties of $\text{MO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) ceramics. *J. Mater. Res.*, 17, No. 12, pp. 3084-3089.
6. Titov, Yu. A., Slobodyanik, N. S. & Polubinskii, V. V. (2012). Mechanisms for the formation of laminar titanates $\text{A}^{II}_{n-4}\text{La}_4\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{3n}$ from coprecipitated component systems. *Theor. Exp. Chem.*, 48, No. 3, pp. 189-193.

7. Markiv, V. & Belyavina, N. (1997, October). Hardware - program complex for research of polycrystalline substances on them diffraction spectra. Proceedings of the 2nd International Scientific Conference of Engineering and Functional Materials, (pp. 260-261), Lviv: Taras Shevchenko Scientific Society (in Ukrainian).
8. Teneze, N., Mercurio, D., Trolliard, G. & Frit, B. (2000). Cation-deficient perovskite-related compounds $(Ba,La)_nTi_{n-1}O_{3n}$ ($n = 4, 5, \text{ and } 6$): a Rietveld refinement from neutron powder diffraction data. Mat. Res. Bull., 35, No. 10, pp. 1603-1614.

Received 14.07.2017

Ю.А.Титов¹, Н.Н.Белявина¹, Н.С.Слободяник¹, М.В.Тимошенко¹, В.В.Чумак²

¹ Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

² Житомирский государственный университет им. Ивана Франко

E-mail: tit@univ.kiev.ua

ВЛИЯНИЕ ИЗОВАЛЕНТНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ ЛАНТАНА В $BaLa_4Ti_4O_{15}$ НА СТРОЕНИЕ ЕГО СЛОИСТОЙ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРЫ

Определены условия замещения атомов La на атомы Nd в слоистой перовскитоподобной структуре (СПС) титаната $BaLa_4Ti_4O_{15}$. Методом рентгеновской дифракции порошка определена СПС фазы $BaLa_{2.5}Nd_{1.5}Ti_4O_{15}$ со степенью замещения, близкой к максимальной. Анализ строения СПС $BaLa_{2.5}Nd_{1.5}Ti_4O_{15}$ показал, что вхождение атомов Nd в СПС $BaLa_4Ti_4O_{15}$ приводит к увеличению степени деформации межблочных полиэдров $(Ba,Ln)1O_{12}$ и уменьшению длины межблочных расстояний $(Ba,Ln)1 - 3O1$. Оба фактора дестабилизируют СПС и ограничивают область существования твердых растворов $BaLa_{4-x}Nd_xTi_4O_{15}$ значением $x \leq 1,55$.

Ключевые слова: титанат $BaLa_4Ti_4O_{15}$, слоистая перовскитоподобная структура, порошковая рентгеновская дифракция.

Y.A.Titov¹, N.M. Belyavina¹, M.S.Slobodyanik¹, M.V.Timoschenko¹, V.V.Chumak²

¹ Taras Shevchenko National University of Kiev

² Zhytomyr Ivan Franko State University

E-mail: tit@univ.kiev.ua

INFLUENCE OF THE ISOVALENT SUBSTITUTION OF LA ATOMS IN $BaLa_4Ti_4O_{15}$ ON THE CONSTITUTION OF ITS SLAB PEROVSKITE-LIKE STRUCTURE

Conditions of the substitution of La for Nd atoms in slab perovskite-like structure (SPS) of the titanate $BaLa_4Ti_4O_{15}$ are determined. SPS of phase $BaLa_{2.5}Nd_{1.5}Ti_4O_{15}$ with a degree of replacement close to maximal has been determined by X-ray powder diffraction. The analysis of the constitution of SPS $BaLa_{2.5}Nd_{1.5}Ti_4O_{15}$ has shown that the insertion of Nd atoms in SPS $BaLa_4Ti_4O_{15}$ results in an increase of the degree of deformation of interblock polyhedra $(Ba,Ln)1O_{12}$ and in a decrease of the length of interblock distances $(Ba,Ln)1 - 3O1$. Both factors destabilize SPS and limit the existence domain of solid solutions of $BaLa_{4-x}Nd_xTi_4O_{15}$ by the value $x \leq 1.55$.

Keywords: titanate $BaLa_4Ti_4O_{15}$, slab perovskite-like structure, X-ray powder diffraction.