

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.03.070>

УДК 548.312.3

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

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

² Житомирський державний університет ім. Івана Франка

E-mail: tit@univ.kiev.ua

Особливості будови міжблочної границі в шаруватій структурі сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником

Проаналізовані особливості будови міжблочної границі в шаруватій перовськітоподібній структурі (ШПС) сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$. Виявлено ряд взаємозв'язків між складом сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$, товщиною їх перовськітоподібних блоків та будовою міжблочної границі їх ШПС. Встановлено, що величини ступеня деформації зовнішньоблочних поліедрів AO_{12} та довжини міжблочного зв'язку $A-O$ є одними із основних факторів, які визначають стабільність ШПС сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$.

Ключові слова: катіон-дефіцитний перовскіт типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$, шарувата структура.

Кераміка сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ з шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) характеризується високими значеннями діелектричної проникності ($\epsilon_r > 30$), добротності ($Q > 2000$) та низькими значеннями температурного коефіцієнта резонансної частоти ($\tau_f < \pm 5-100$ ppm/°C) і придатна для використання в приладах мікрохвильової техніки [1, 2].

Основними структурними одиницями ШПС сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ є двовимірні перовськітоподібні блоки завтовшки в $n - 1$ з'єднаних вершинами октаедрів BO_6 , які розділені шаром вакантних октаедрів $\square O_6$ [2]. Координаційним поліедром усіх атомів типу A є кубооктаедр AO_{12} . Зв'язки типу $B-O-B$ між зовнішньоблочними октаедрами сусідніх блоків у ШПС $A_nB_{n-1}O_{3n}$ відсутні. “Зшивка” блоків здійснюється за допомогою шару сильно деформованих зовнішньоблочних кубооктаедрів AO_{12} , який їх з'єднує через зв'язки $-B-O-A-O-B-$. Із 12 атомів оксигену цього кубооктаедра 9 належать до одного блока, а три – до сусіднього блока.

Цілеспрямований пошук та синтез нових представників сімейства сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ неможливий без виявлення факторів, які визначають можливість їх існування, однак ця задача досі остаточно не вирішена.

Аналіз будови ШПС сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ показав, що найбільш деформованою частиною їх ШПС є міжблочна границя. Так, у межах кожного перовськітоподібного блока, як правило, найбільш деформованими є поліедри AO_{12} та BO_6 , які розташовані на межах бло-

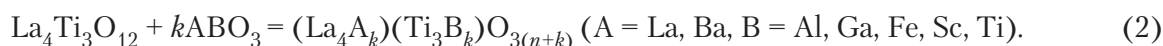
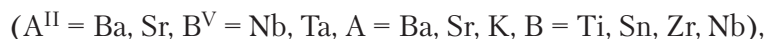
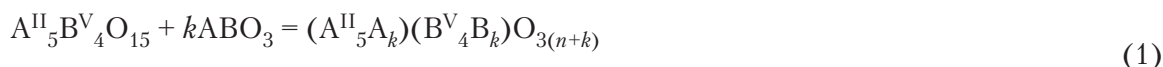
© Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, 2017

ків, а найменш деформовані поліедри AO_{12} та BO_6 , які розташовані в центральній частині блоків, де відхилення від структури перовськіту мінімальне. Це дає підстави для висновку, що саме особливості будови міжблочної границі є одним із основних факторів, які впливають на стабільність ШПС сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$.

Мета даної роботи — встановлення впливу складу сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ та товщини їх перовськітоподібних блоків на будову міжблочної границі їх ШПС.

Об'єктами дослідження були відомі та вперше синтезовані нами сполуки типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$, будову ШПС яких достатньо надійно встановлено, а саме: тришаровий ($n - 1 = 3$) $La_4Ti_3O_{12}$ [3], чотиришарові ($n - 1 = 4$) $Ba_5B^V_4O_{15}$ ($B^V = Nb$ [4], Ta [5]), $BaLa_4Ti_4O_{15}$ [3], $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$ ($B^{III} = Al$ [6], Ga [7], Fe [7], Sc [8]), п'ятишарові ($n - 1 = 5$) $Sr_6Nb_4B^{IV}O_{18}$ ($B^{IV} = Ti$ [9], Sn [10], Zr [11]), $Ba_6Nb_4B^{IV}O_{18}$ ($B^{IV} = Ti$ [12], Sn [13]), $Ba_6Ta_4SnO_{18}$ [13], $Ba_5KNb_5O_{18}$ [10], $Ba_5SrTa_4ZrO_{18}$ [14], $Ba_2La_4Ti_5O_{18}$ [3], шестишарові ($n - 1 = 6$) $Ba_7Nb_4Ti_2O_{21}$ [15], $Ba_5Sr_2Ta_4Zr_2O_{21}$ [14].

З кристалохімічної точки зору утворення сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ можна уявити як “дорощування” числа шарів октаедрів BO_6 у перовськітоподібному блоці ШПС перовськітом складу ABO_3 за рівняннями



Проведений нами аналіз структурних даних досліджуваних сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ показав, що характер змін основних параметрів (ступеня деформації зовнішньоблочних поліедрів AO_{12} та міжблочної відстані $A-O$) міжблочного простору в ШПС залежить від складу їх перовськітоподібних блоків і дозволив вирізнити ніобато-танталатну, змішанотитанатну та титанатну групи цих сполук.

Для сполук ніобато-танталатної групи, в перовськітоподібних блоках яких домінують атоми ніобію або танталу ($Ba_5B^V_4O_{15}$ ($B^V = Nb, Ta$), $Ba_6Nb_4B^{IV}O_{18}$ ($B^{IV} = Ti, Sn$), $Ba_6Ta_4SnO_{18}$, $Ba_7Nb_4Ti_2O_{21}$, $Ba_5SrTa_4ZrO_{18}$, $Ba_5Sr_2Ta_4Zr_2O_{21}$, $Ba_5KNb_5O_{18}$), збільшення числа шарів октаедрів BO_6 в перовськітоподібному блоці (рівняння 1) призводить до таких змін у міжблочному просторі їх ШПС:

- зростання деформації зовнішньоблочних поліедрів AO_{12} ;
- зменшення довжини міжблочного зв'язку $A-O$ в зовнішньоблочних поліедрах AO_{12} (рис. 1, 2, табл. 1).

Такий характер структурних змін дає підстави для висновку, що однією із основних причин відсутності багатшарових ($n > 8$) сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ ніобато-танталатної групи є дестабілізація їх ШПС через наростання деформованості міжблочних поліедрів AO_{12} та наближення будови їх ШПС до будови тривимірного перовськіту внаслідок зменшення міжблочного простору (зменшення довжини міжблочного зв'язку $A-O$).

Аналогічний до попередньої групи характер залежності довжини міжблочного зв'язку $A-O$ від товщини перовськітоподібного блока встановлено для змішанотитанатної групи сполук $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$ ($B^{III} = p-(Al, Ga)$ або d -елементи (Fe, Sc)) (див. табл. 1), утворення яких можна розглядати як дорощування в сполуці $La_4Ti_3O_{12}$ четвертого шару октаедрів BO_6 .

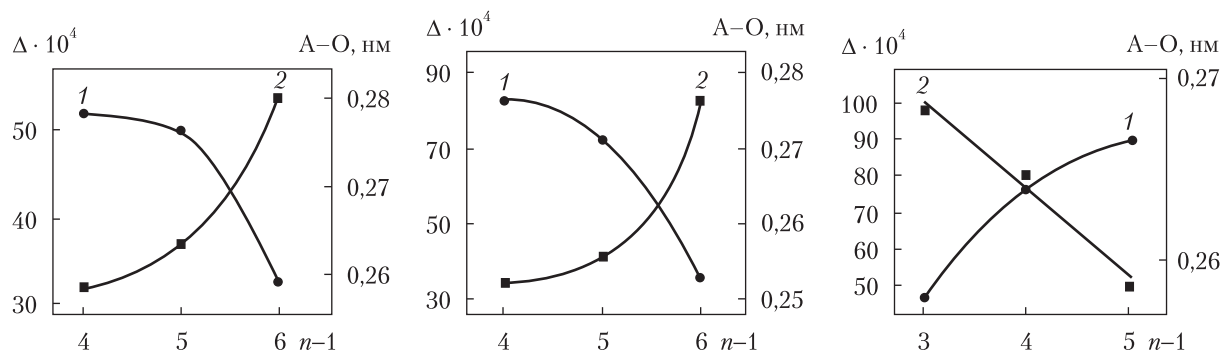


Рис. 1. Залежності довжин міжблочних відстаней Ва–О (1) та ступенів деформації (Δ) зовнішньоблочних поліедрів BaO_{12} (2) від числа ($n - 1$) шарів октаедрів у перовськітоподібному блоці сполук гомологічного ряду складу $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ($n - 1 = 4$), $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$ ($n - 1 = 5$), $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{Ti}_2\text{O}_{21}$ ($n - 1 = 6$). Розрахунки ступенів деформації поліедрів MeO_k проводились за формулою $\Delta = 1/k \sum [(R_i - R)/R]^2$ (R_i – відстані $\text{Me}-\text{O}$, R – середня відстань $\text{Me}-\text{O}$, k – координаційне число)

Рис. 2. Залежності довжин міжблочних відстаней (Ва, Sr)–О (1) та ступенів деформації (Δ) зовнішньоблочних поліедрів $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{O}_{12}$ (2) від числа ($n - 1$) шарів октаедрів у перовськітоподібному блоці сполук гомологічного ряду складу $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ ($n - 1 = 4$), $\text{Ba}_5\text{SrTa}_4\text{ZrO}_{18}$ ($n - 1 = 5$), $\text{Ba}_5\text{Sr}_2\text{Ta}_4\text{Zr}_2\text{O}_{21}$ ($n - 1 = 6$)

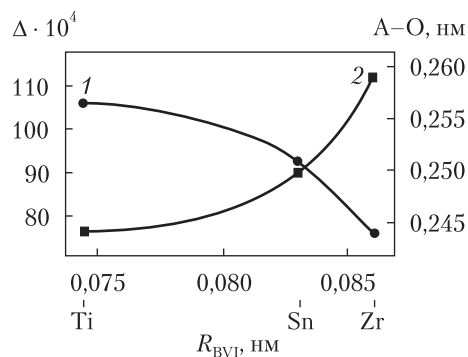
Рис. 3. Залежності довжин міжблочних відстаней (Ва, La)–О (1) та ступенів деформації (Δ) зовнішньоблочних поліедрів $(\text{Ba}, \text{La})\text{O}_{12}$ (2) від числа ($n - 1$) шарів октаедрів у перовськітоподібному блоці сполук гомологічного ряду складу $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n - 1 = 3$), $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($n - 1 = 4$), $\text{Ba}_2\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($n - 1 = 5$)

Таблиця 1. Деякі кристалографічні характеристики сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$

Сполука	Пр. гр.	Число шарів октаедрів BO_6 у блоці, $n - 1$	Міжблочні відстані А–О, нм	Ступінь деформації (Δ) зовнішніх поліедрів AO_{12}
$\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$ [12]	$R-3m$	5	0,276	$37 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ [13]	$R-3m$	5	0,258	$72 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ [4]	$P-3m1$	4	0,2778	$32 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ [10]	$R-3m$	5	0,256	$72 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ [5]	$P-3m1$	4	0,2765	$34 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ba}_6\text{Ta}_4\text{SnO}_{18}$ [13]	$R-3m$	5	0,258	$95 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$ [12]	$R-3m$	5	0,276	$37 \cdot 10^{-4}$
$\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$ [9]	$R3m$	5	0,2565*	$76 \cdot 10^{-4}$ *
$\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ [13]	$R-3m$	5	0,258	$72 \cdot 10^{-4}$
$\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ [10]	$R-3m$	5	0,251	$90 \cdot 10^{-4}$
$\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [3]	$R-3$	3	0,2579	$98 \cdot 10^{-4}$
$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{AlO}_{15}$ [6]	$P-3c1$	4	0,2565	$102 \cdot 10^{-4}$
$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{GaO}_{15}$ [7]	$P-3c1$	4	0,249	$89 \cdot 10^{-4}$
$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ [7]	$P-3c1$	4	0,253	$91 \cdot 10^{-4}$
$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ [8]	$P-3c1$	4	0,251	$113 \cdot 10^{-4}$

* У випадку $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$ використані середні значення довжин міжблочних відстаней та Δ двох позицій атомів Sr(5) і Sr(6), які розташовані в даному місці перовськітоподібного блока.

Рис. 4. Залежності довжин міжблочних відстаней Sr—O (1) та ступенів деформації (Δ) зовнішньоблочних поліедрів SrO_{12} (2) від величини кристалічного іонного радіуса атома типу В у ШПС $Sr_6Nb_4B^{IV}O_{18}$ ($B^{IV} = Ti, Sn, Zr$). У випадку $Sr_6Nb_4TiO_{18}$ (пр. гр. $R3m$ [9]) використані середні значення довжин міжблочних відстаней та Δ двох позицій атомів Sr(5) і Sr(6), які розташовані в даному місці перовськітоподібного блока



ровськітами $LaV^{III}O_3$ (рівняння 2). Величини ступенів деформації міжблочних поліедрів AO_{12} в ШПС $La_4Ti_3O_{12}$ та $La_5Ti_3V^{III}O_{15}$ досить близькі і для них відсутня чітка залежність від товщини перовськітоподібного блока (див. табл. 1). Проте слід відзначити їх високі значення (див. табл. 1), що пояснює відсутність п'ятишарових $La_6Ti_3V^{III}O_{18}$ [7, 8].

На відміну від ніобатно-танталатної групи, для титанатної групи сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ ($La_4Ti_3O_{12}$, $BaLa_4Ti_4O_{15}$, $Va_2La_4Ti_5O_{18}$) зафіксовано протилежний тип залежності обох аналізованих геометричних параметрів міжблочного простору від товщини перовськітоподібного блока їх ШПС. Так, дорощування числа шарів октаедрів BO_6 в перовськітоподібному блоці $La_4Ti_3O_{12}$ перовськітом $BaTiO_3$ (рівняння 2) супроводжується такими змінами міжблочного простору їх ШПС:

- зменшенням ступеня деформованості міжблочних поліедрів AO_{12} ;
- збільшенням довжини міжблочного зв'язку A—O (рис. 3).

Останнє зумовлює зменшення зв'язування сусідніх блоків між собою, сприяє руйнуванню ШПС і є, очевидно, причиною відсутності шестишарового $Ba_3La_4Ti_6O_{21}$.

На підставі результатів аналізу особливостей будови сполук складу $Sr_6Nb_4B^{IV}O_{18}$ ($B^{IV} = Ti$ [9], Sn [10], Zr [11]) встановлено характер впливу розмірів атомів типу B^{IV} на особливості будови міжблочних границь їх ШПС. Так, зі збільшенням розмірів атомів типу B^{IV} зменшується відстань між сусідніми перовськітоподібними блоками (рис. 4), що наближає будову ШПС $Sr_6Nb_4B^{IV}O_{18}$ до тривимірної структури перовськіту. Водночас збільшення іонного радіуса атомів типу B^{IV} призводить до досить істотного зростання ступенів деформації зовнішньоблочних поліедрів SrO_{12} (див. рис. 4), внаслідок чого підвищується напруженість у міжблочному просторі ШПС сполук $Sr_6Nb_4B^{IV}O_{18}$. Аналогічні тенденції зафіксовані і для Ва-вмісних сполук $Ba_6Nb_4B^{IV}O_{18}$ ($B^{IV} = Ti, Sn$) (див. табл. 1). Такого типу трансформації будови міжблочної границі в ШПС сполук $A^{II}_6Nb_4B^{IV}O_{18}$ вказують на зменшення її стабільності при збільшенні розміру атомів типу B^{IV} і дають підстави для негативного прогнозу щодо існування сполук складу $Sr_6Nb_4B^{IV}O_{18}$ із атомами типу B^{IV} , більшими за розміри атомів Zr , та сполук $Ba_6Nb_4B^{IV}O_{18}$ із атомами типу B^{IV} , більшими за атоми Sn .

Порівняння особливостей будови ШПС синтезованих нами ніобатостанатів $A^{II}_6Nb_4SnO_{18}$ ($A^{II} = Sr$ [10], Ba [13]), а також відомих ніобатотитанатів $A^{II}_6Nb_4TiO_{18}$ ($A^{II} = Sr$ [9], Ba [12]) дало можливість визначити характер впливу розмірних характеристик катіонів лужноземельних металів на будову міжблочної границі їх ШПС. Так, зіставлення значень довжин міжблочних зв'язків A^{II} —O та ступенів деформації зовнішньоблочних поліедрів $A^{II}O_{12}$ в

ШПС $A^{II}_6Nb_4B^{IV}O_{18}$ ($A^{II} = Sr, Ba, B^{IV} = Ti, Sn$) (див. табл. 1) показало, що зменшення радіуса катіона лужноземельного металу супроводжується не лише очікуваним зменшенням міжблочних відстаней $A^{II}-O$, але призводить також до зростання ступеня деформації як зовнішньоблочних поліедрів $A^{II}O_{12}$, так і октаедрів MeO_6 зовнішньоблочного і проміжного шарів перовськітоподібного блока. Таке зростання напруженості в міжблочному просторі, безумовно, дестабілізує ШПС і, очевидно, є причиною відсутності шаруватих Са-вмісних сполук $Ca_6B^V_4B^{IV}O_{18}$ ($B^V = Nb, Ta, B^{IV} = Ti, Sn$).

Аналіз результатів наших досліджень [7, 8, 10, 11, 13] та робіт інших авторів [2, 3, 6, 9, 12, 15] про розподіл катіонів типів А і В по кристалографічних позиціях ШПС аналізованих сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ виявив існування певних закономірностей у характері їх локалізації на міжблочних границях.

Зокрема, за наявності в складі сполуки різнозарядних катіонів типу В катіони з більш високим зарядом розташовуються переважно в позиціях на межі або біля межі перовськітоподібного блока, а катіони з більш низьким зарядом переважно локалізовані в центральній частині блока (табл. 2).

Вірогідною причиною такого впорядкування є необхідність зарядового балансу на границях блока. Катіондефіцитний (порівняно зі структурою перовськіту ABO_3) характер ШПС сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ обумовлює відносний надлишок аніонів оксигену O^{2-} на межах блоків і призводить, відповідно, до істотного накопичення негативного заряду на межах блоків. Для його компенсації найбільш позитивно заряджені катіони типу В розташовуються на межах блоків.

Таблиця 2. Характер розподілу атомів типу В і А у ШПС сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$

Сполука	Значення $n - 1$	Характер розподілу атомів типу В і А у перовськітоподібному блоці
$Sr_6Nb_4TiO_{18}$ [9]	5	Переважна локалізація атомів Nb на краю блока
$Sr_6Nb_4SnO_{18}$ [10]	5	Те само
$Sr_6Nb_4ZrO_{18}$ [11]	5	" "
$Ba_6Nb_4TiO_{18}$ [12]	5	" "
$Ba_6Nb_4SnO_{18}$ [13]	5	Локалізація атомів Nb на краю та в проміжній частині блока, а атомів Sn – лише в центрі блока
$La_5Ti_3AlO_{15}$ [6]	4	Переважна локалізація атомів Ti на краю блока
$La_5Ti_3GaO_{15}$ [7]	4	Локалізація на краю блока лише атомів Ti, а в центрі блока – усіх атомів Ga та атомів Ti
$La_5Ti_3FeO_{15}$ [7]	4	Переважна локалізація атомів Ti на краю блока
$La_5Ti_3ScO_{15}$ [8]	4	Переважна локалізація атомів Sc на краю блока
$Ba_7Nb_4Ti_2O_{21}$ [15]	6	Локалізація на краю блока лише атомів Nb, а в проміжній частині та в центрі блока – атомів Nb та Ti
$BaLa_4Ti_4O_{15}$ [3]	4	Локалізація усіх атомів Ba разом з частиною атомів La на краю блока, а в проміжній частині блока і його центрі – лише атомів La
$Ba_2La_4Ti_5O_{18}$ [3]	5	Переважна локалізація атомів Ba на краю блока, а атомів La – в проміжній частині блока та його центрі

Єдиним винятком серед Nb-, Ti-вмісних сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ є переважна локалізація іонів Sc^{3+} на границі блока в ШПС $La_5Ti_3ScO_{15}$ [8]. Імовірною причиною цього є, очевидно, дія стеричного фактору, оскільки великий розмір іона Sc^{3+} (найбільший серед атомів типу B у сполуках $A_nB_{n-1}O_{3n}$) унеможливує його локалізацію в практично недеформованих октадрах TiO_6 центральної частини перовськітоподібного блока.

Цей же фактор, очевидно, відіграє вирішальну роль у розподілі катіонів типу A в ШПС сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$: більші за розміром катіони типу A займають позицію на межі перовськітоподібних блоків, а менші — всередині блоків. Такий характер заселення виявлений у сполуках $BaLa_4Ti_4O_{15}$, $Ba_2La_4Ti_5O_{18}$ [3] з великою різницею в радіусах катіонів А-типу (див. табл. 2).

Таким чином, аналіз особливостей будови міжблочної границі в ШПС ряду відомих та синтезованих нами сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ показав існування взаємозв'язків між складом сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$, товщиною їх перовськітоподібних блоків та будовою міжблочної границі їх ШПС. Одержані результати свідчать про те, що одними із основних чинників, які призводять до руйнування ШПС сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$, є зміни ступеня деформації зовнішньоблочних поліедрів AO_{12} та довжини міжблочного зв'язку А—О.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Sebastian M.T. Dielectric Materials for Wireless Communication. Oxford: Elsevier, 2008. 671 p.
2. Lichtenberg F., Herrnberge A., Wiedenmann K. Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type $A_nB_nO_{3n+2}$, $A^1A_{k-1}B_kO_{3k+1}$ and $A_mB_{m-1}O_{3m}$. *Progr. Solid State Chem.* 2008. **36**, № 4. P. 253–387.
3. Teneze N., Mercurio D., Troliard G., Frit B. Cation-deficient perovskite-related compounds $(Ba,La)_nTi_{n-1}O_{3n}$ ($n = 4, 5$, and 6): a Rietveld refinement from neutron powder diffraction data. *Mat. Res. Bull.* 2000. **35**, № 10. P. 1603–1614.
4. Pagola S., Polla G., Leyva G., Casais M.T., Alonso J.A., Rasines I., Carbonio R.E. Crystal structure refinement of $Ba_5Nb_4O_{15}$ and $Ba_5Nb_4O_{15-x}$ by Rietveld analysis of neutron and X-Ray diffraction data. *Materials Science Forum.* 1996. **228**. P. 819–824.
5. Shannon J., Katz L. A refinement of the structure of barium tantalum oxide $Ba_5Ta_4O_{15}$. *Acta Crystallogr.* 1970. **26**, № 2. P. 102–105.
6. Kuang X., Allix M.M.B., Claridge J.B., Niu H.J., Rosseinsky M.J., Ibberson R.M., Iddles D.M. Crystal structure, microwave dielectric properties and AC conductivity of B-cation deficient hexagonal perovskites $La_5M_xTi_{4-x}O_{15}$ ($x = 0.5, 1$; $M = Zn, Mg, Ga, Al$). *J. Mater. Chem.* 2006. **16**. P. 1038–1045.
7. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Полубінський В.В. Кристалічна структура шаруватих перовськітів $La_5Ti_3V^{III}O_{15}$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2013. № 5. С. 160–166.
8. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Полубінський В.В., Рожков М.В. Синтез і кристалічна структура $La_5Ti_3ScO_{15}$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2012. № 1. С. 151–157.
9. Drews A.R., Wong-Ng W., Vanderah T.A., Roth R.S. Preparation and crystal structure of $Sr_6TiNb_4O_{18}$. *J. Alloy Compd.* 1997. **255**, № 1–2. P. 243–247.
10. Polubinskii V.V., Titov Y.A., Belyavina N.M., Markiv V.Ya., Slobodyanik M.S., Chumak V.V., Nakonechna O.I. Synthesis and crystal structure of the $A_6B_5O_{18}$ perovskite-like compounds. *Solid State Sci.* 2014. **29**. P. 1–5.
11. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Полубінський В.В., Чумак В.В. Кристалічна структура шаруватого ніобатоцирконату $Sr_6Nb_4ZrO_{18}$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2016. № 4. С. 92–98.
12. Duivenboden H.C., Zandbergen H. W., Ijdo D.J.W. Hexabarium titanium (IV) tetranioate (V); a Rietveld refinement of neutron powder diffraction data. *Acta Crystallogr.* 1986. **C42**, № 3. P. 266–268.
13. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Слободяник М.С., Полубінський В.В. Синтез та кристалічна структура ніобатостанату та танталостанату барію. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2013. № 4. С. 130–134.

14. Abakumov A.M., Shpanchenko R.V., Antipov E.V., Lebedev O.I., Tendeloo G.V., Amelinckx S. Synthesis and Structural Study of Hexagonal Perovskites in the $Ba_5Ta_4O_{15} - MZrO_3$ ($M = Ba, Sr$) System. *J. Solid. State Chem.* 1998. **141**, № 2. P. 492–499.
15. Mossner B., Kemmler-Sack S. Hexagonale Perowskite vom 21R-Typ in den Systemen $BaO - B^{3+}_2O_3 - Nb_2O_5 - TiO_2$ ($B = Sc, In, Lu, Yb, Tm, La$). *J. Less-Common Met.* 1986. **120**, № 2. P. 287–291.

Надійшло до редакції 31.08.2016

REFERENCES

1. Sebastian M. T. (2008). Dielectric Materials for Wireless Communication, Oxford: Elsevier.
2. Lichtenberg, F., Herrnberge, A. & Wiedenmann, K. (2008). Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type $A_nB_nO_{3n+2}$, $A^IA_{k-1}B_kO_{3k+1}$ and $A^mB_{m-1}O_{3m}$. *Progr. Solid State Chem.*, 36, No. 4, pp. 253-387.
3. 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.
4. Pagola, S., Polla, G., Leyva, G., Casais, M. T., Alonso, J. A., Rasines, I. & Carbonio, R. E. (1996). Crystal structure refinement of $Ba_5Nb_4O_{15}$ and $Ba_5Nb_4O_{15-x}$ by Rietveld analysis of neutron and X-Ray diffraction data. *Materials Science Forum*, 228, pp. 819-824.
5. Shannon, J. & Katz, L. (1970). A refinement of the structure of barium tantalum oxide $Ba_5Ta_4O_{15}$. *Acta Crystallogr.*, 26, No. 2, pp. 102-105.
6. Kuang, X., Allix, M. M. B., Claridge, J. B., Niu, H. J., Rosseinsky, M. J., Ibberson, R. M. & Iddles, D. M. (2006). Crystal structure, microwave dielectric properties and AC conductivity of B-cation deficient hexagonal perovskites $La_5M_xTi_{4-x}O_{15}$ ($x = 0.5, 1; M = Zn, Mg, Ga, Al$). *J. Mater. Chem.*, 16, pp. 1038-1045.
7. Titov, Yu. A., Blyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S. & Polubiskii, V. V. (2013). Crystal structure of layered perovskites $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 5, pp. 160-166 (in Ukrainian).
8. Titov, Yu. A., Blyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S., Polubiskii, V. V. & Rogkov, M. V. (2012). Synthesis and crystal structure of $La_5Ti_3ScO_{15}$. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 1, pp. 151-157 (in Ukrainian).
9. Drews, A. R., Wong-Ng, W., Vanderah, T. A. & Roth, R. S. (1997). Preparation and crystal structure of $Sr_6TiNb_4O_{18}$. *J. Alloy Compd.*, 255, No. 1-2, pp. 243-247.
10. Polubinskii, V. V., Titov, Y. A., Belyavina, N. M., Markiv, V. Ya., Slobodyanik, M. S., Chumak, V. V. & Nakonechna, O. I. (2014). Synthesis and crystal structure of the $A_6B_5O_{18}$ perovskite-like compounds. *Solid State Sci.*, 29, pp. 1-5.
11. Titov, Yu. A., Blyavina, N. M., Slobodyanik, M. S., Polubiskii, V. V. & Chumak, V. V. (2016). Crystal structure of layer niobatozirconate $Sr_6Nb_4ZrO_{18}$. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 4, pp. 92-98 (in Ukrainian).
12. Duivenboden, H. C., Zandbergen, H. W. & Ijdo, D. J. W. (1986). Hexabarium titanium (IV) tetranioabare (V); a Rietveld refinement of neutron powder diffraction data. *Acta Crystallogr.*, C42, No. 3, pp. 266-268.
13. Titov, Yu. A., Blyavina, N. M., Slobodyanik, M. S. & Polubiskii, V. V. (2013). Synthesis and crystal structure of barium niobatostannate and tantalostannate. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 4, pp. 130-134 (in Ukrainian).
14. Abakumov, A. M., Shpanchenko, R. V., Antipov, E. V., Lebedev, O. I., Tendeloo, G. V. & Amelinckx, S. (1998). Synthesis and Structural Study of Hexagonal Perovskites in the $Ba_5Ta_4O_{15} - MZrO_3$ ($M = Ba, Sr$) System. *J. Solid. State Chem.*, 141, No. 2, pp. 492-499.
15. Mossner, B. & Kemmler-Sack, S. (1986). Hexagonale Perowskite vom 21R-Typ in den Systemen $BaO - B^{3+}_2O_3 - Nb_2O_5 - TiO_2$ ($B = Sc, In, Lu, Yb, Tm, La$). *J. Less-Common Met.*, 120, No. 2, pp. 287-291.

Received 31.08.2016

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

¹ Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

² Житомирский государственный университет им. Ивана Франко

E-mail: tit@univ.kiev.ua

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МЕЖБЛОЧНОЙ ГРАНИЦЫ В СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $A_nB_{n-1}O_{3n}$

Проанализированы особенности строения межблочной границы в слоистой перовскитоподобной структуре (СПС) соединений типа $A_nB_{n-1}O_{3n}$. Выявлен ряд взаимосвязей между составом соединений типа $A_nB_{n-1}O_{3n}$, толщиной их перовскитоподобных блоков и строением межблочной границы их СПС. Установлено, что величины степени деформации внешнеблочных полиэдров AO_{12} и длины межблочной связи А—О являются одними из основных факторов, определяющих стабильность СПС соединений типа $A_nB_{n-1}O_{3n}$.

Ключевые слова: катион-дефицитный перовскит типа $A_nB_{n-1}O_{3n}$, слоистая структура.

Yu.A. Titov¹, N.M. Belyavina¹, M.S. Slobodyanik¹, V.V. Chumak²

¹ Taras Shevchenko National University of Kiev

² Ivan Franko Zhytomyr State University

E-mail: tit@univ.kiev.ua

PECULIARITIES OF THE INTERBLOCK BOUNDARY CONSTITUTION IN A LAYERED STRUCTURE OF COMPOUNDS OF THE $A_nB_{n-1}O_{3n}$ -TYPE

Peculiarities of the interblock boundary constitution in a layered perovskite-like structure (LPS) of compounds of the $A_nB_{n-1}O_{3n}$ -type have been analyzed. A number of interrelations between the composition of $A_nB_{n-1}O_{3n}$ -type compounds, the thickness of their perovskite-like blocks, and the constitution of their interblock boundaries in LPS have been revealed. It has been established that the values of degree of a deformation of external block polyhedra AO_{12} and the lengths of the interblock А—О bond are ones of the main factors, which determine the stability of LPS of compounds of the $A_nB_{n-1}O_{3n}$ -type.

Keywords: cation-deficient perovskite of the $A_nB_{n-1}O_{3n}$ -type, layered structure.