

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

Синтез і кристалічна структура $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$

Термообробкою сумісноосаджених гідроксидів синтезований перший Sc-вмісний представник сімейства сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ складу $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$. Методом рентгенівської порошкової дифрактометрії визначено кристалічну шарувату перовськітоподібну структуру $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$. Аналіз кристалохімічних особливостей існуючих та гіпотетичних шаруватих сполук сімейства $A_nB_{n-1}O_{3n}$ дозволив визначити фактори, які обмежують число шарів октаедрів $(\text{Ti}, \text{Sc})\text{O}_6$ у перовськітоподібних блоках титаноскандатів типу $\text{La}_n\text{Ti}_3\text{Sc}_{n-4}\text{O}_{3n}$ та обумовлюють відсутність титаноскандатів з гетероблочною структурою.

Одними з пріоритетних напрямів розвитку сучасної неорганічної хімії є синтез та дослідження нових оксидних сполук для створення сучасних функціональних матеріалів на їх основі. До їх числа належать сполуки типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ ($A - \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La} - \text{Sm}; B - \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Fe}, n = 2-7$) із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС), особливості будови якої зумовлюють наявність у них ряду корисних фізичних властивостей [1].

На сьогодні надійно встановлено існування двох чотиришарових представників сімейства сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ із тривалентними атомами в В-позиції ШПС загального складу $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Cr}, \text{Fe}$) [2], проте особливості будови їх ШПС досі невідомі. Отримані в статті [3] зразки валового складу “ $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{GaO}_{15}$ ” та “ $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{AlO}_{15}$ ” містили значну (~10%) кількість домішкових фаз.

Мета даної роботи — синтез першого скандієвмісного представника сімейства сполук $A_nB_{n-1}O_{3n}$ складу $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ та визначення його кристалічної структури.

Полікристалічні зразки $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ синтезовано термообробкою ($T = 1670 \text{ K}, \tau = 2 \text{ год}$) шихті сумісноосаджених гідроксидів зі співвідношенням $\text{La} : \text{Ti} : \text{Sc} = 5 : 3 : 1$. За вихідні використано водні розчини $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ й TiCl_4 марок “х. ч.”. Осадження проводили у водному розчині аміаку з $\text{pH} \approx 8,0$. Рентгенівські дифракційні спектри зразків записано на дифрактометрі ДРОН-3 у дискретному режимі (крок сканування $0,03^\circ$, експозиція в точці 5 с) на мідному фільтрованому випромінюванні. Управління процесом зйомки та збиранням інформації, початкова обробка дифрактограм, а також структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу [4].

Рентгенофазовий аналіз термооброблених зразків сумісноосаджених гідроксидів La, Ti й Sc показав, що дифрактограма $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ подібна до дифрактограм ряду відомих сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ із чотиришаровою ШПС: $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (пр. гр. $P-3c1$, $a = b = 0,5572 \text{ нм}, c = 2,2500 \text{ нм}$) [5], $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (пр. гр. $P-3c1$, $a = b = 0,5575 \text{ нм}, c = 2,1994 \text{ нм}$) [6], $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ (пр. гр. $P-3m1$, $a = b = 0,5776 \text{ нм}, c = 1,1820 \text{ нм}$) [7] та $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15,48}$ (пр. гр. $P-3m1$, $a = b = 0,5788 \text{ нм}, c = 1,1778 \text{ нм}$) [8].

Індексування дифрактограм $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ показало, що вони задовільно індексуються в тригональній сингонії з подвоєним (у порівнянні з $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ й $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15,48}$) періо-

дом c кристалічної ґратки. Подвоєння періоду c пов'язане з наявністю на дифрактограмах $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ ряду відбиттів слабкої інтенсивності. З урахуванням цього систематика згасань відбиттів на дифрактограмах $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ відповідає просторовій групі $P-3c1$.

Первинну оцінку координат атомів для початкової моделі структури $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ проведено за структурними даними для титанату $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (пр. гр. $P-3c1$) [5]. Зіставлення експериментальних і розрахованих для такої моделі структури інтенсивностей показало їх задовільний збіг. Результати уточнення координатних та теплових параметрів структури $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$, а також дифракційні дані наведено в табл. 1, 2 та на рис. 1–3. Уточнений при розрахунку структури склад цієї сполуки (20,8% (ат.) La, 12,5% Ti, 4,2% Sc, 62,5% O) у межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

Кристалічна структура $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ побудована з двовимірних (нескінчених у напрямках осей X й Y) перовськітоподібних блоків завтовшки в чотири шари октаєдрів (Ti, Sc) O_6 (див. рис. 2). Безпосередній зв'язок між зовнішньоблочними октаєдрами (Ti, Sc)(1) O_6 сусідніх перовськітоподібних блоків у ШПС $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ відсутній. Блоки розділені шаром

Таблиця 1. Кристалографічні дані $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ (Cu $K_{\alpha 1}$ -випромінювання)

Атом	Позиція	X	Y	Z	Заповнення
La(1)	4d	0,6670	0,3330	0,4624(5)	1
La(2)	4d	0,3330	0,6670	0,3604(4)	1
La(3)	2a	0	0	0,25	1
Ti(1)	4c	0	0	0,4172(3)	0,75
Sc(1)	4c	0	0	0,4172(3)	0,25
Ti(2)	4d	0,6670	0,3330	0,3026(3)	0,75
Sc(2)	4d	0,6670	0,3330	0,3026(3)	0,25
O(1)	12g	0,885(3)	0,241(2)	0,552(3)	1
O(2)	12g	0,332(2)	0,101(2)	0,352(2)	1
O(3)	6f	0,548(3)	0	0,25	1
Просторова група		$P-3c1$ (no 165)			
Періоди кристалічної ґратки, нм		$a = 0,56040(8)$, $b = 0,56040(8)$, $c = 2,204(7)$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$			
Незалежні відбиття		184			
Загальний ізотропний B -фактор, нм ²		$0,31(3) \cdot 10^{-2}$			
Фактор недостовірності		$R_W = 0,051$			

Таблиця 2. Деякі міжатомні відстані та ступінь деформації (Δ) полієдрів LaO_{12} й (Ti, Sc) O_6 у кристалічній структурі $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$

Атом	d , нм	Атом	d , нм	Атом	d , нм
La(1)–3O(1)	0,247(1)	La(2)–3O(2)	0,245(1)	La(3)–3O(3)	0,253(1)
La(1)–3O(1)	0,251(2)	La(2)–3O(1)	0,248(1)	La(3)–6O(2)	0,279(2)
La(1)–3O(2)	0,295(2)	La(2)–3O(3)	0,294(2)	La(3)–3O(3)	0,307(2)
La(1)–3O(1)	0,317(3)	La(2)–3O(2)	0,317(2)		
La(1)– $O_{\text{сеп}}$	0,278	La(2)– $O_{\text{сеп}}$	0,276	La(3)– $O_{\text{сеп}}$	0,280
$\Delta\text{La}(1)\text{O}_{12}$	$113 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{La}(2)\text{O}_{12}$	$123 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{La}(3)\text{O}_{12}$	$47 \cdot 10^{-4}$
(Ti, Sc)(1)–3O(1)	0,189(1)	(Ti, Sc)(2)–3O(2)	0,199(1)		
(Ti, Sc)(1)–3O(2)	0,219(2)	(Ti, Sc)(2)–3O(3)	0,201(2)		
(Ti, Sc)(1)– $O_{\text{сеп}}$	0,204	(Ti, Sc)(2)– $O_{\text{сеп}}$	0,200		
$\Delta(\text{Ti, Sc})(1)\text{O}_6$	$54 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(\text{Ti, Sc})(2)\text{O}_6$	$0,25 \cdot 10^{-4}$		

Примітка. Ступінь деформації октаєдрів MeO_n у кристалічній структурі $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ розраховували 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, n – координаційне число [9].

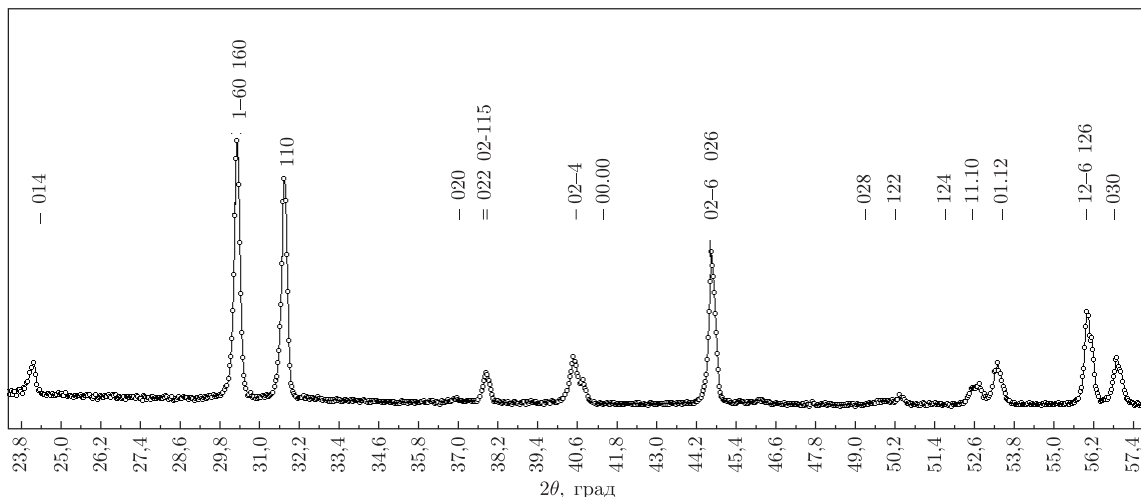


Рис. 1. Фрагмент дифракційного спектра порошків (кружки) та розрахунковий спектр (суцільна лінія) $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ ($\text{Cu } K_{\alpha 1}$ -випромінювання)

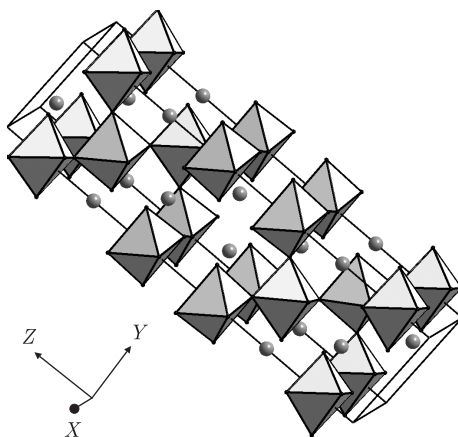


Рис. 2. Кристалічна структура $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ у вигляді октаедрів $(\text{Ti}, \text{Sc})\text{O}_6$ та атомів La

поліедрів $\text{La}(1)\text{O}_{12}$ і утримуються разом за допомогою зв'язків $-\text{O}-\text{La}(1)-\text{O}-$. З дванадцяти атомів кисню поліедра $\text{La}(1)\text{O}_{12}$ дев'ять (шість $\text{O}(1)$ й три $\text{O}(2)$) належать до того самого блока, що й атоми $\text{La}(1)$, а три атоми кисню ($\text{O}(1)$) — до сусіднього блока (див. рис. 3). Координаційне число внутрішньоблочних атомів $\text{La}(2)$ й $\text{La}(3)$ дорівнює 12, а їх координаційний поліедр є деформованим кубооктаедром LaO_{12} (див. табл. 2).

Через труднощі однозначного визначення характеру розміщення в перовськітоподібних блоках ШПС $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ атомів Sc й Ti, які викликані близькістю факторів атомного розсіювання цих елементів, уточнення структури $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ проводилось у припущенні їх статистичного розподілу за позиціями 4c й 4d.

Зівставлення довжин зв'язків $(\text{Ti}, \text{Sc})-\text{O}$ та ступенів деформації октаедрів $(\text{Ti}, \text{Sc})\text{O}_6$ у ШПС $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ показало, що внутрішньоблочні октаедри $(\text{Ti}, \text{Sc})(2)\text{O}_6$ є майже ідеальними, в той час як для зовнішньоблочних октаедрів $(\text{Ti}, \text{Sc})(1)\text{O}_6$ характерна досить значна різниця в довжинах зв'язків $(\text{Ti}, \text{Sc})(1)-\text{O}$ (0,189 і 0,219 нм), досить значна величина ступеня деформації $(\Delta\text{Ti}, \text{Sc})(1)\text{O}_6$ становить $54 \cdot 10^{-4}$ (див. табл. 2). Менша ступінь деформації

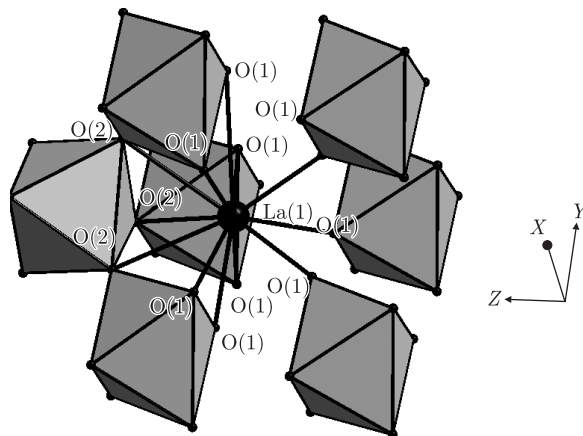


Рис. 3. Будова міжблочної границі в шаруватій перовськітоподібній структурі $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$

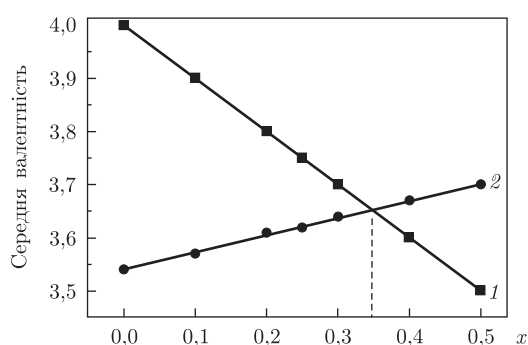


Рис. 4. Залежність середньої валентності центральних атомів зовнішньоблочних октаедрів $(\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x)(1)\text{O}_6$ (1) та відповідних розрахованих величин сум ефективних валентностей зв'язків $(\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x)(1)-\text{O}$ в октаедрах $(\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x)(1)\text{O}_6$ (2) від ступеня заповнення (x) позиції 4с атомами скандію

ції внутрішньоблочних октаедрів VO_6 взагалі є характерною особливістю ШПС оксидних сполук, однак, враховуючи досить велику різницю у розмірах іонів титану (0,0745 нм) та скандію (0,0885 нм), не виключено, що більша ступінь деформації октаедрів $(\text{Ti}, \text{Sc})(1)\text{O}_6$ у ШПС $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ обумовлена переважною локалізацією атомів скандію в позиції 4с перовськітоподібного блока.

Характер розподілу атомів титану та скандію в позиції 4с ШПС $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ був проаналізований нами також шляхом розрахунку величин сум ефективних валентностей зв'язків (СЕВЗ) цих атомів у поліедрах $(\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x)(1)\text{O}_6$. Ефективна валентність зв'язку (s) $(\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x)(1)-\text{O}$ розраховувалася за формулою $s = \exp((R_{0\text{еф}} - R)/B)$ [10], де $R_{0\text{еф}}$ — табульована величина довжини одновалентного зв'язку, яку вираховували, згідно з рівнянням $R_{0\text{еф}} = (1 - x)R_0(\text{Ti}) \cdot xR_0(\text{Sc})$, де $R_0(\text{Ti})$ й $R_0(\text{Sc})$ — табульовані величини довжин одновалентних зв'язків для Ti й Sc відповідно, а x — ступінь заповнення позиції 4с атомами скандію, R — експериментальна величина довжини зв'язку $(\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x)(1)-\text{O}$, а B — табульована величина дисперсії довжин зв'язку (0,037 нм), яку використано при знаходженні R_0 . Суми ефективних валентностей зв'язків знаходили, підсумовуючи ефективні валентності всіх зв'язків: $\text{СЕВЗ} = \sum s \cdot n$, де n — кількість зв'язків даного типу.

Як видно з рис. 4, найкращий збіг середньої валентності центральних атомів зовнішньоблочних октаедрів $(\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x)(1)\text{O}_6$ (1) та відповідних розрахованих величин СЕВЗ

$(\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x)(1)\text{O}_6$ в октаедрах $(\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x)(1)\text{O}_6$ має місце при $x \cong 0,35$, що перевищує вміст скандію в цих октаедрах при статистичному розподілі атомів титану й скандію ($0,75\text{Ti} + 0,25\text{Sc}$).

Результати наведених вище розрахунків СЕВЗ підтверджують припущення про частково упорядкований розподіл атомів титану й скандію у ШПС $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ із переважною локалізацією атомів скандію у зовнішньоблочних октаедрах $(\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x)(1)\text{O}_6$ перовськітоподібного блока.

З кристалохімічної точки зору утворення $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ можна представити як “дорощування” числа шарів октаедрів BO_6 у тришаровому перовськітоподібному блоці титанату $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ перовськітом складу LaScO_3 за такою схемою:



в результаті чого і утворюється чотиришарова ШПС $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$.

У зв'язку з цим представляло інтерес дослідження можливості отримання багатошарових (з $n > 5$) титаноскандатів типу $\text{La}_n\text{Ti}_3\text{Sc}_{n-4}\text{O}_{3n}$, а також титаноскандатів із гетероблочною ШПС, в якій упорядковано чергуються різготовщинні перовськітоподібні блоки тришарового $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ і чотиришарового $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$.

Результати рентгенографічного дослідження термооброблених зразків валового складу $\text{La}_6\text{Ti}_3\text{Sc}_2\text{O}_{18}$ показали, що замість очікуваного п'ятишарового титаноскандату $\text{La}_6\text{Ti}_3\text{Sc}_2\text{O}_{18}$ утворюється двофазна суміш, яка складається із фаз на основі чотиришарового $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ та перовськіту LaScO_3 .

Найвірогіднішою причиною того, що п'ятишаровий титаноскандат $\text{La}_6\text{Ti}_3\text{Sc}_2\text{O}_{18}$ не утворюється, є кристалохімічні особливості його будови. Зокрема, зіставлення ступіней деформації поліедрів у тришаровому $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [11] та чотиришаровому $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ показало, що збільшення числа шарів октаедрів BO_6 у перовськітоподібних блоках ШПС $\text{La}_n\text{Ti}_3\text{Sc}_{n-4}\text{O}_{3n}$ шляхом входження в них великих за розміром катіонів Sc^{3+} призводить до істотного (приблизно в 1,5 раза) зростання ступеня деформації зовнішньоблочних октаедрів BO_6 (для $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ $\Delta\text{Ti}(1)\text{O}_6 = 37 \cdot 10^{-4}$, для $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ $\Delta(\text{Ti}, \text{Sc})(1)\text{O}_6 = 54 \cdot 10^{-4}$).

Слід зазначити, що в п'ятишаровому титаноскандаті $\text{La}_6\text{Ti}_3\text{Sc}_2\text{O}_{18}$ ступінь деформації зовнішньоблочних поліедрів $(\text{To}, \text{Sc})\text{O}_6$ була б ще більшою, що призвело б до руйнування ШПС. Це і є, очевидно, причиною негативних результатів спроб синтезу $\text{La}_6\text{Ti}_3\text{Sc}_2\text{O}_{18}$.

Для досить багатьох типів оксидних сполук із ШПС (у тому числі і для $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ [1]) є характерним утворення гетерополітипів із гетероблочною ШПС, в яких впорядковано чергуються різготовщинні або різні за складом перовськітоподібні блоки.

Наші спроби отримання титаноскандату складу $\text{La}_9\text{Ti}_6\text{ScO}_{27}$, у гетероблочній ШПС якого послідовно чергувались би тришарові перовськітоподібні блоки титанату $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ та чотиришарові перовськітоподібні блоки титаноскандату $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$, виявилися марними. В результаті термообробки шихти сумісноосаджених гідроксидів зі співвідношенням $\text{La} : \text{Ti} : \text{Sc} = 9 : 6 : 1$ утворюється багатofазна суміш, яка складається із домінуючої фази на основі чотиришарового $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ та незначної кількості домішкових фаз. Вірогідними причинами неутворення гетероблочного $\text{La}_9\text{Ti}_6\text{ScO}_{27}$ можуть бути досить значна (>18%) різниця у розмірах катіонів титану й скандію або інші фактори, зокрема термодинамічний фактор.

Таким чином, синтезовано перший скандієвмісний представник сімейства сполук $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ складу $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ та визначено його кристалічну структуру, а також про-

аналізовано деякі кристалохімічні особливості існуючих і гіпотетичних шаруватих скандієвмісних сполук сімейства $A_nB_{n-1}O_{3n}$.

1. *Lichtenberg F., Herrnberge A., Wiedenmann K.* Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type $A_nB_nO_{3n+2}$, $A^IA_{k-1}B_kO_{3k+1}$ and $A_mB_{m-1}O_{3m}$ // *Progr. in Solid State Chem.* – 2008. – **36**, No 4. – P. 253–387.
2. *Герман М., Ковба Л. М.* О строении гексагональных фаз $A_nB_{n-1}O_{3n}$ // *Журн. неорган. химии.* – 1985. – **30**, № 2. – С. 317–322.
3. *Kuang X., Allix M. M. B., Claridge J. B. et al.* 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**, No 11. – P. 1038–1045.
4. *Марків В. Я., Белявіна Н. М.* Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. Другої міжнар. конф. “Конструкційні та функціональні матеріали”, 14–16 жовт. 1997 р., Львів. – Львів, 1997. – С. 260–261.
5. *Harre N., Mercurio D., Trolliard G., Frit B.* Crystal structure of $BaLa_4Ti_4O_{15}$, member $n = 5$ of the homologous series $(Ba, La)_nTi_{n-1}O_{3n}$ of cation-deficient perovskite-related compounds // *Mater. Res. Bul.* – 1998. – **33**, No 10. – P. 1537–1548.
6. *Bontchev R., Darriet B., Darriet J. et al.* New cation deficient perovskite-like oxides in the system $La_4Ti_3O_{12}-LaTiO_3$ // *Europ. J. Solid State Inorg. Chem.* – 1993. – **30**. – P. 521–537.
7. *Shannon J., Katz L.* Refinement of the structure of barium tantalum oxide, $Ba_5Ta_4O_{15}$ // *Acta Crystallogr.* – 1970. – **B26**. – P. 102–105.
8. *Pagola S, Polla G., Leyva G. et al.* Crystal structure refinement of $Ba_5Nb_4O_{15}$ and $Ba_5Nb_4O_{15-x}$ by Rietveld analysis of neutron and X-ray diffraction data // *Mater. Sci. Forum.* – 1996. – **228**. – P. 819–824.
9. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halcogenides // *Acta Crystallogr.* – 1976. – **A32**, No 5. – P. 751–767.
10. *Brown I. D., Altermatt D.* Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database // *Ibid.* – 1985. – **B41**, No 4. – P. 244–247.
11. *Teneze N., Mercurio D., Trolliard 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 // *Mater. Res. Bul.* – 2000. – **35**, No 10. – P. 1603–1614.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 22.06.2010

Ю. А. Титов, Н. Н. Белявина, В. Я. Марків,
член-корреспондент НАН України **Н. С. Слободяник, В. В. Полубинский,**
Н. В. Рожков

Синтез и кристаллическая структура $La_5Ti_3ScO_{15}$

Термообработкой совместноосажденных гидроксидов синтезирован первый Sc-содержащий представитель семейства соединений типа $A_nB_{n-1}O_{3n}$ состава $La_5Ti_3ScO_{15}$. Методом рентгеновской порошковой дифрактометрии определена кристаллическая слоистая перовскитоподобная структура $La_5Ti_3ScO_{15}$. Анализ кристаллохимических особенностей существующих и гипотетических слоистых соединений семейства $A_nB_{n-1}O_{3n}$ позволил определить факторы, ограничивающие число слоев октаэдров $(Ti, Sc)O_6$ в перовскитоподобных блоках титаноскандатов типа $La_nTi_3Sc_{n-4}O_{3n}$ и обуславливающие отсутствие титаноскандатов с гетероблочной структурой.

Y. A. Titov, N. M. Belyavina, V. Ya. Markiv,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanik,**
V. V. Polybinskii, M. V. Rogkov

Synthesis and crystal structure of $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$

The first Sc-containing representative of the family of the compounds $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ -type is synthesized by heat treatment of co-precipitated hydroxides. The crystal layer perovskite-like structure of $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ is determined by X-ray powder profile analysis. Analysis of crystallochemical peculiarities of existing and hypothetical layer compounds of the $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ -type has allowed us to determine the factors limiting the number of layers of octahedra $(\text{Ti}, \text{Sc})\text{O}_6$ in perovskite-like blocks of titanoscandates of the $\text{La}_n\text{Ti}_3\text{Sc}_{n-4}\text{O}_{3n}$ -type and causing the absence of titanoscandates with heteroblock structure.