

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

Кристалічна структура шаруватих перовськітів $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$

Синтезовано сполуки $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}, \text{Fe}, \text{In}$). Методом рентгенівської дифракції на порошках визначено шаруваті перовскітоподібні структури (ШПС) стехіометричних сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}, \text{Fe}$). Встановлено належність ШПС $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}, \text{Fe}$) до структурного типу $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. Параметри елементарних комірок $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$: $a = 0,55468(6)$ нм, $c = 2,1993(2)$ нм ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}$), $a = 0,55670(8)$ нм, $c = 2,1978(4)$ нм ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Fe}$), $a = 0,56258(7)$ нм, $c = 2,2069(3)$ нм ($\text{B}^{\text{III}} - \text{In}$), просторова група $P-3c1$. Значення факторів недостовірності R_{B} дорівнюють 0,046 ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}$) і 0,068 ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Fe}$). Проаналізовано особливості ШПС $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ та встановлено взаємозв'язки склад – будова ШПС.

Особливості будови сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ із шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) з $n = 5$ є одним із основних факторів, які обумовлюють високий рівень їх електрофізичних характеристик у надвисокочастотному діапазоні [1, 2].

На сьогодні встановлено існування шести чотиришарових сполук типу $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Al}$ [1, 3], Ga [1], Cr, Fe [3], Sc [4], In [5]) із тривалентними атомами у В-позиції ШПС. Однак дані про будову ШПС більшості сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ у науковій літературі відсутні ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}$) або є недостатньо достовірними ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Al}$ ($R_{\text{wp}} \approx 0,1$), Ga ($R_{\text{wp}} \approx 0,15$) [1]), оскільки визначені для нестехіометричних зразків, які містили $\sim 10\%$ домішкових фаз.

Раніше було детально досліджено послідовності фазових перетворень при синтезі сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$) та визначено оптимальні умови отримання однофазних бездомішкових зразків цих сполук [5]. Метою даної роботи було визначення кристалічної структури та аналіз особливостей будови стехіометричних шаруватих сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ з $n = 5$ складу $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}, \text{In}, \text{Fe}$).

Однофазні полікристалічні зразки сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ синтезовано термообробкою шихти спільноосаджених гідроксидів ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Fe}, \text{In}$) та за керамічною технологією ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}$), як описано в статті [5]. Рентгенівські дифракційні спектри $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ 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 збором інформації, початкова обробка дифрактограм, а також структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу [6].

Дифрактограми зразків складу $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}, \text{In}, \text{Fe}$) подібні до дифрактограм відомих сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ із чотиришаровою ШПС: $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (пр. гр. $P-3c1$) [7] та $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ (пр. гр. $P-3m1$) [8].

Індексування дифрактограм сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}, \text{Fe}, \text{In}$) показало, що вони задовільно індексуються в тригональній сингонії з подвоєним (порівняно з $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ та $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15,48}$) періодом c кристалічної ґратки. Причиною подвоєння є наявність на дифрактограмах сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}, \text{Fe}, \text{In}$) ряду відбиттів слабкої інтенсивності.

Аналіз погасань відбиттів на дифрактограмах, незначна інтенсивність сигналу генерації другої гармоніки лазерного випромінювання $I_{2\omega}$ для $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ (приблизно на порядок менша, ніж у нецентросиметричного $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ із ШПС), а також особливості будови ШПС сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ з $n = 5$ (чергування шарів AO_3 за типом $(gkkg)_2$ [1]) вказують на належність ШПС $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ до центросиметричної просторової групи P-3c1 .

Первинну оцінку координат атомів для початкових моделей структури сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{V}^{\text{III}} - \text{Ga, Fe, In}$) проведено за структурними даними для титанату $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (пр. гр. P-3c1) [7]. Зіставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність для $\text{V}^{\text{III}} - \text{Ga, Fe}$. У випадку сполуки $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{InO}_{15}$ ($a = 0,56258(7)$ нм, $c = 2,2069(3)$ нм, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) величина фактора недостовірності R_B є незадовільно великою (0,153). Можливою причиною цього може бути відмінність будови ШПС титаноіндату $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{InO}_{15}$ від використаної моделі його структури. Результати уточнення координатних та теплових параметрів структури сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{V}^{\text{III}} - \text{Ga, Fe}$), а також дифракційні дані наведено в табл. 1, 2 та на рис. 1, 2. Уточнені при розрахунку структури склади цих сполук у межах похибки визначення відповідають експериментально заданим.

Кристалічна структура сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{V}^{\text{III}} - \text{Ga, Fe}$) побудована з розташованих у площині XY двовимірних перовськітоподібних блоків із чотирьох шарів, з'єднаних вершинами октаедрів $(\text{Ti, V}^{\text{III}})\text{O}_6$ та TiO_6 (див. рис. 1). Одна п'ята октаедричних позицій у перовськітоподібному блоці є вакантною. Безпосередній зв'язок між зовнішньоблочними октаедрами сусідніх перовськітоподібних блоків у шаруватій структурі $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{V}^{\text{III}} - \text{Ga, Fe}$) відсутній. Блоки розділені шаром деформованих кубооктаедрів $\text{La}(1)\text{O}_{12}$ та 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 $\text{O}(1)$ та три $\text{O}(2)$) належать до того самого блока, що й атоми $\text{La}(1)$, а три атоми кисню $\text{O}(1)$ належать до сусіднього блока (див. рис. 2). Координаційне число внутрішньоблочних атомів $\text{La}(2)$ й $\text{La}(3)$ дорівнює 12, а їх координаційним поліедром є деформований кубооктаедр LaO_{12} .

Через близькість факторів атомного розсіювання атомів Fe й Ti , уточнення структури $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ проведено у припущенні статистичного розподілу цих елементів по октаедричних позиціях 4c і 4d перовськітоподібного блока.

Характер розподілу атомів Ti й Fe у ШПС $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ був проаналізований нами шляхом розрахунку величин сум ефективних валентностей зв'язків (СЕВЗ) цих атомів у октаедрах $(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_6$, як описано в статті [4]. Найкращий збіг середньої валентності центральних атомів октаедрів $(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_6$ та відповідних розрахованих величин СЕВЗ $(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)-\text{O}$ в октаедрах $(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_6$ має місце при розташуванні переважної більшості атомів Fe ($x \cong 0,35$) у позиціях 4d (рис. 3). Результати наших розрахунків СЕВЗ корелюють з проведеним в роботі [3] аналізом мессбауеровських спектрів $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ та вказують на частково упорядкований розподіл атомів Ti й Fe у ШПС $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ із переважною локалізацією атомів Fe у внутрішньоблочних октаедрах $(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)(2)\text{O}_6$ перовськітоподібного блока.

Характерною особливістю чотиришарової структури $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{GaO}_{15}$ є високовпорядковане розміщення атомів Ga лише в центральній частині перовськітоподібного блока, в той час як октаедричні позиції на краю блока заселені виключно атомами Ti (див. табл. 1, 2).

Різниця зарядів Δq іонів Ti^{4+} й Ga^{3+} або Fe^{3+} є мінімальною, а їх розміри (Ga^{3+} (0,076 нм), Fe^{3+} (0,0785 нм), Ti^{4+} (0,0745 нм) [9]) — досить близькими. Можливість упорядкування в іонних кристалах визначається в основному різницею зарядів іонів Δq і радіусів

Таблиця 1. Кристалографічні дані сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga, Fe}$)

| Позиція | Атом | $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{GaO}_{15}$ | | | | $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ | | | |
|---------------------------|-------|---|----------|-----------|--------|---|----------|-----------|--------|
| | | X | Y | Z | З. п.* | X | Y | Z | З. п.* |
| 4d | La(1) | 0,6670 | 0,3330 | 0,4603(2) | 1 | 0,6670 | 0,3330 | 0,4588(2) | 1 |
| 4d | La(2) | 0,3330 | 0,6670 | 0,3590(4) | 1 | 0,3330 | 0,6670 | 0,3601(2) | 1 |
| 2a | La(3) | 0 | 0 | 0,25 | 1 | 0 | 0 | 0,25 | 1 |
| 4c | Ti(1) | 0 | 0 | 0,4151(3) | 1 | 0 | 0 | 0,4132(3) | 0,75 |
| 4c | Fe(1) | — | — | — | — | 0 | 0 | 0,4132(3) | 0,25 |
| 4d | Ti(2) | 0,6670 | 0,3330 | 0,3038(3) | 0,5 | 0,6670 | 0,3330 | 0,2990(2) | 0,75 |
| 4d | Ga(2) | 0,6670 | 0,3330 | 0,3038(3) | 0,5 | — | — | — | — |
| 4d | Fe(2) | — | — | — | — | 0,6670 | 0,3330 | 0,2990(2) | 0,25 |
| 12g | O(1) | 0,876(3) | 0,228(2) | 0,549(2) | 1 | 0,879(2) | 0,234(2) | 0,550(3) | 1 |
| 12g | O(2) | 0,319(2) | 0,114(2) | 0,351(3) | 1 | 0,328(3) | 0,109(2) | 0,350(2) | 1 |
| 6f | O(3) | 0,556(3) | 0 | 0,25 | 1 | 0,553(2) | 0 | 0,25 | 1 |
| Пр. група | | P-3c1 (no 165) | | | | P-3c1 (no 165) | | | |
| Параметри ґратки, нм | | $a = 0,55468(6), b = 0,55468(6), c = 2,1993(2), \gamma = 120^\circ$ | | | | $a = 0,55670(8), b = 0,55670(8), c = 2,1978(4), \gamma = 120^\circ$ | | | |
| Незалежні відбиття | | 148 | | | | 185 | | | |
| Загальний ізотропний | | $0,31(3) \cdot 10^{-2}$ | | | | $0,09(3) \cdot 10^{-2}$ | | | |
| В-фактор, нм ² | | | | | | | | | |
| Фактор недостовірності | | $R_B = 0,046$ | | | | $R_B = 0,068$ | | | |

*Заповнення позиції.

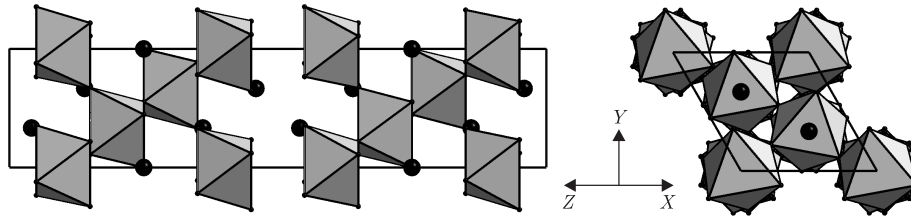


Рис. 1. Проекції кристалічної структури $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ на площини YZ й YX у вигляді октаедрів $(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_6$ та атомів La (чорні кружки)

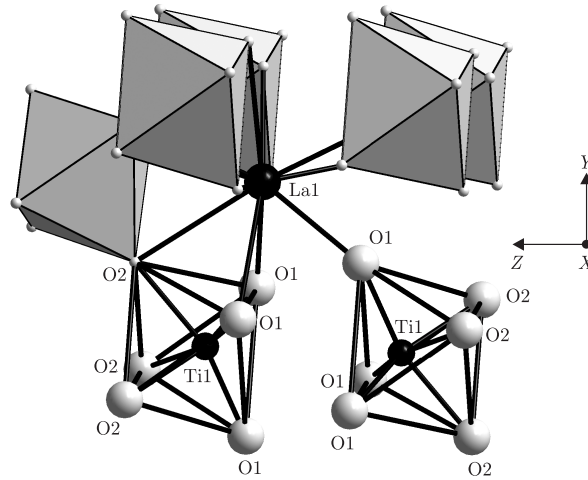


Рис. 2. Будова міжблочної границі в шаруватій перовскітоподібній структурі $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{GaO}_{15}$

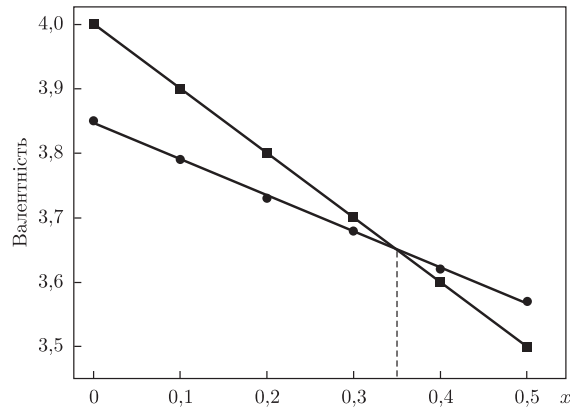


Рис. 3. Залежність середньої валентності центральних атомів зовнішньоблочних октаедрів $(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)(2)\text{O}_6$ (1) та відповідних розрахованих величин сум ефективних валентностей зв'язків $(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)(2)-\text{O}$ в октаедрах $(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)(2)\text{O}_6$ (2) від ступеня заповнення (x) позиції 4d атомами Fe

ΔR_B та електронною будовою катіонів, тому можна припустити, що тенденція до локалізації катіонів Ga^{3+} й Fe^{3+} лише у внутрішніх шарах перовскітоподібних блоків ШПС $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{V}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ визначається головним чином їх електронною будовою. Така сама тенденція спостерігається також для Ga- й Fe-вмісних представників сімейства сполук з ШПС типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ [10, 11].

Зіставлення довжин зв'язків $Me-O$ та ступенів деформації (Δ) октаедрів MeO_6 у ШПС $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$ ($B^{III} - Ga, Fe$ й Sc [4]) показало, що центральні октаедри перовськітоподібних блоків $Me(2)O_6$ є практично ідеальними (їх $\Delta \leq 1 \cdot 10^{-4}$), у той час як для зовнішньоблочних октаедрів $Me(1)O_6$ характерні досить значні різниці у довжинах зв'язків $Me-O$ (0,021–0,03 нм) та величина $\Delta(27-54 \cdot 10^{-4})$.

Аналіз кристалографічних характеристик шаруватих сполук типу $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$ ($B^{III} - Cr$ [3], Ga, Fe, Sc [4], In) виявив лінійну залежність періодів кристалічної ґратки та об'ємів елементарних комірок від величини середнього радіуса атомів у В-позиції ШПС (рис. 4).

Хід залежностей ступенів деформації зовнішньоблочних поліедрів $La(1)O_{12}$ та $(Ti, B^{III})(1)O_6$ у шаруватих структурах стехіометричних $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$ від середнього кристалічного радіуса атомів В-позиції (див. рис. 4) показав, що збільшення розміру тривалентного катіона призводить до збільшення ступеня деформації цих поліедрів та відповідно зростання напруженості на міжблочній границі, що буде дестабілізувати шарувату структуру сполук типу $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$.

Слід зазначити, що основний внесок у збільшення деформації зовнішньоблочних октаедрів $(Ti, B^{III})(1)O_6$ дає зростання міжатомної відстані $Ti-O(2)$ (див. рис. 4), що виражається в зсуві атомів $O(2)$ у бік найближчого перовськітоподібного блока (див. рис. 2).

З кристалохімічної точки зору утворення $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$ можна представити як “дорощування” числа шарів октаедрів у тришаровому перовськітоподібному блоці титанату $La_4Ti_3O_{12}$ перовськітом складу $LaB^{III}O_3$ в результаті чого утворюється чотиришарова ШПС сполук $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$.

Таблиця 2. Деякі міжатомні відстані та ступінь деформації (Δ) поліедрів LaO_{12} , TiO_6 та $(Ti, B^{III})O_6$ у кристалічній структурі сполук $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$ ($B^{III} - Ga, Fe$)

| Атоми | $B^{III} - Ga$ | $B^{III} - Fe$ | Атоми | $B^{III} - Ga$ | $B^{III} - Fe$ |
|----------------------|--------------------|--------------------|------------------------|--------------------|--------------------|
| | d , нм | d , нм | | d , нм | d , нм |
| $La(1)-3O(1)^*$ | 0,249(2) | 0,253(2) | $Ti(1)-3O(1)$ | 0,189(1) | — |
| $3O(1)$ | 0,250(1) | 0,248(2) | $3O(2)$ | 0,210(2) | — |
| $3O(2)$ | 0,294(2) | 0,291(1) | $Ti(1)-O_{сеп}$ | 0,200 | — |
| $3O(1)$ | 0,307(3) | 0,311(2) | $\Delta Ti(1)O_6$ | $28 \cdot 10^{-4}$ | — |
| $La(1)-O_{сеп}$ | 0,275 | 0,276 | $(Ti, Ga)(2)-3O(2)$ | 0,198(1) | — |
| $\Delta La(1)O_{12}$ | $89 \cdot 10^{-4}$ | $91 \cdot 10^{-4}$ | $3O(3)$ | 0,202(2) | — |
| $La(2)-3O(2)$ | 0,253(2) | 0,249(2) | $(Ti, Ga)(2)-O_{сеп}$ | 0,200 | — |
| $3O(1)$ | 0,254(1) | 0,250(2) | $\Delta(Ti, Ga)(2)O_6$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | — |
| $3O(3)$ | 0,290(2) | 0,292(1) | | | |
| $3O(2)$ | 0,303(2) | 0,310(2) | $(Ti, Fe)(1)-3O(1)$ | — | 0,192(1) |
| $La(2)-O_{сеп}$ | 0,275 | 0,275 | $3O(2)$ | — | 0,213(2) |
| $\Delta La(2)O_{12}$ | $64 \cdot 10^{-4}$ | $93 \cdot 10^{-4}$ | $(Ti, Fe)(1)-O_{сеп}$ | — | 0,203 |
| $La(3)-3O(3)$ | 0,246(1) | 0,249(2) | $\Delta(Ti, Fe)(1)O_6$ | — | $27 \cdot 10^{-4}$ |
| $6O(2)$ | 0,271(2) | 0,273(1) | $(Ti, Fe)(2)-3O(2)$ | — | 0,200(2) |
| $3O(3)$ | 0,308(3) | 0,308(2) | $3O(3)$ | — | 0,196(2) |
| $La(3)-O_{сеп}$ | 0,274 | 0,276 | $(Ti, Fe)(2)-O_{сеп}$ | — | 0,198 |
| $\Delta La(3)O_{12}$ | $65 \cdot 10^{-4}$ | $58 \cdot 10^{-4}$ | $\Delta(Ti, Fe)(2)O_6$ | — | $1 \cdot 10^{-4}$ |

Примітка. Ступінь деформації октаедрів MeO_n у кристалічній структурі $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$ розраховано 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].

*Міжблочна відстань ($O(1)$ — атом оксигену октаедрів $Ti(1)O_6$ й $(Ti, B^{III})(1)O_6$ із сусіднього перовськітоподібного блока).

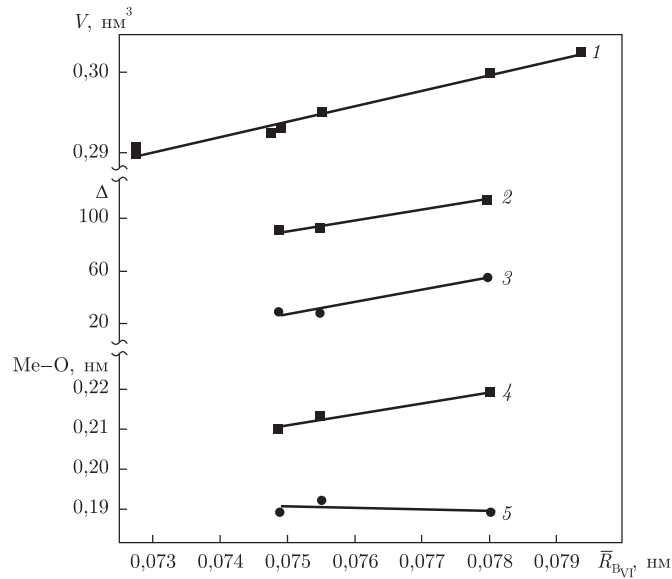


Рис. 4. Залежності об'єму елементарних комірок сполук типу $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Al}$ [1, 3], Cr [3], Ga , Fe , Sc [4], In) (1) та ступеня деформації зовнішньоблочних поліедрів $\text{La}(1)\text{O}_{12}$ (2) й $(\text{Ti}, \text{B}^{\text{III}})(1)\text{O}_6$ (3), міжатомних відстаней $(\text{Ti}, \text{B}^{\text{III}})(1)-\text{O}(2)$ (4) й $(\text{Ti}, \text{B}^{\text{III}})(1)-\text{O}(1)$ (5) у ШПС стехіометричних $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}$, Fe , Sc [4]) від середнього кристалічного радіуса іонів В-позиції

У зв'язку з цим безсумнівний інтерес представляло дослідження особливостей будови більш багат шарових титаноферитів та титаноіндатів складу $\text{La}_n\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n}$ з $n = 6$. Проте результати рентгенографічного дослідження термооброблених зразків валового складу $\text{La}_6\text{Ti}_3\text{V}_2^{\text{III}}\text{O}_{18}$ показали, що замість очікуваного п'ятишарового $\text{La}_6\text{Ti}_3\text{In}_2\text{O}_{18}$ утворюється двофазна суміш, яка складається із фаз на основі чотиришарового $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{InO}_{15}$ та перовськіту LaInO_3 . У випадку $\text{B}^{\text{III}} - \text{Fe}$ кінцевим продуктом термообробки є фаза зі структурою дефектного перовськіту. Найвірогіднішими причинами відсутності п'ятишарових сполук $\text{La}_6\text{Ti}_3\text{V}_2^{\text{III}}\text{O}_{18}$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Fe}$, In) є наближення їх будови до дуже стабільної тривимірної структури перовськіту, що, безумовно, дестабілізує ШПС, а також зростання напруженості на міжблочних границях у випадку великих атомів In .

Таким чином, нами синтезовано три однофазних представника сімейства шаруватих сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ складу $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}$, Fe , In), методом рентгенівської дифракції вперше визначено кристалічну структуру двох стехіометричних сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga}$, Fe) та проаналізовано особливості їх будови. Визначено характер впливу розміру атомів типу B^{III} на ступінь деформації міжблочних поліедрів MeO_k і довжини відстаней зовнішньоблочних октаедрів $(\text{Ti}, \text{B}^{\text{III}})(1)\text{O}_6$ у ШПС сполук типу $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ та з'ясовано фактори, які сприяють руйнації ШПС в ізоморфному ряді сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$.

1. 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 $\text{La}_5\text{M}_x\text{Ti}_{4-x}\text{O}_{15}$ ($x = 0.5, 1$; $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ga}, \text{Al}$) // J. Mater. Chem. – 2006. – **16**, No 11. – P. 1038–1045.
2. Lee C. T., Ou C. C., Lin Y. C. et al. Structure and microwave dielectric property relations in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ system // J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. – **27**, No 5. – P. 2273–2280.
3. Герман М., Ковба Л. М. О строении гексагональных фаз $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ // Журн. неорган. химии. – 1985. – **30**, № 2. – С. 317–322.

4. *Титов Ю. О., Белявина Н. М., Марків В. Я. та ін.* Синтез і кристалічна структура $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ // Доп. НАН України. – 2012. – № 1. – С. 151–157.
5. *Титов Ю. О., Слободяник М. С., Полубінський В. В., Рожков М. В.* Особливості утворення чотиришарових перовськітоподібних сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$) // Укр. хим. журн. – 2011. – 77, № 10. – С. 86–89.
6. *Марків В. Я., Белявина Н. М.* Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. Другої міжнар. конф. “КФМ – 97” (Львів, 14–16 жовт. 1997 р.). – Львів: Вид-во Львів. наук. тов-ва ім. Т. Г. Шевченка, 1997. – С. 260–261.
7. *Harre N., Mercurio D., Trolliard G., Frit B.* Crystal structure of $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, member $N = 5$ of the homologous series $(\text{Ba}, \text{La})_n\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{3n}$ of cation-deficient perovskite-related compounds // Mater. Res. Bull. – 1998. – 33, No 10. – P. 1537.
8. *Shannon J., Katz L.* Refinement of the structure of barium tantalum oxide, $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ // Acta Crystallogr. – 1970. – B26. – P. 102–105.
9. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Ibid. – 1976. – A32, No 5. – P. 751–767.
10. *Титов Ю. О., Белявина Н. М., Марків В. Я. та ін.* Кристалічна структура $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) // Доп. НАН України. – 2005. – № 12. – С. 149–154.
11. *Titov Y. A., Belyavina N. M., Markiv V. Ya. et al.* Crystal structure of $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$ // J. Alloy. Comp. – 2007. – 430, No 1./2. – P. 81–84.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 10.09.2012

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

Кристаллическая структура слоистых перовскитов $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$

Синтезированы соединения $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{In}$). Методом рентгеновской дифракции на порошках определены слоистые перовскитоподобные структуры (СПС) стехиометрических соединений $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Fe}$). Установлена принадлежность СПС $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Fe}$) к структурному типу $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. Параметры элементарных ячеек $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$: $a = 0,55468(6)$ нм, $c = 2,1993(2)$ нм ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga}$), $a = 0,55670(8)$ нм, $c = 2,1978(4)$ нм ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}$), $a = 0,56258(7)$ нм, $c = 2,2069(3)$ нм ($\text{B}^{\text{III}} = \text{In}$), пространственная группа $P-3c1$. Значения факторов недоверности R_{B} составляют 0,046 ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga}$) и 0,068 ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}$). Проанализированы особенности СПС $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ и установлены взаимосвязи состав – строение СПС.

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

Crystal structure of layered perovskites $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$

$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{In}$) have been synthesized, and the crystal layered perovskite-like structures (LPS) of stoichiometric compounds $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Fe}$) are determined by X-ray powder diffraction. It is found that the LPS of $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Fe}$) belongs to the $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ -type structure. The cell constants of $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ are: $a = 0.55468(6)$ nm, $c = 2.1993(2)$ nm ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga}$), $a = 0.55670(8)$ nm, $c = 2.1978(4)$ nm ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}$), $a = 0.56258(7)$ nm, $c = 2.2069(3)$ nm ($\text{B}^{\text{III}} = \text{In}$), and the space group is $P-3c1$. The final R_{B} value is equal to 0.046 ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga}$) and 0.068 ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}$). The peculiarities of LPS of $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ are analyzed, and the correlations composition – constitution of LPS have been identified.