

УДК 546.651'43'824

Ю.О. Тітов <sup>а</sup>, М.С. Слободяник <sup>а</sup>, В.В. Чумак <sup>б</sup>, В.В. Полубінський <sup>в</sup>

## ІЗОВАЛЕНТНЕ ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ В ШАРУВАТІЙ СТРУКТУРІ ТИТАНАТІВ

<sup>а</sup> Київський національний університет ім. Тараса Шевченка<sup>б</sup> Житомирський державний університет ім. Івана Франка<sup>в</sup> Луцька філія ТЗОВ Медичний коледж «Монада»

В даній роботі із застосуванням методів рентгенівської порошкової дифрактометрії визначені умови ізовалентного заміщення атомів А- і В-позицій у шаруватій перовськітоподібній структурі титанатів  $\text{Ba}_{n-4}\text{La}_4\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{3n}$  ( $n=4-6$ ) за наступними схемами:  $\text{Ba}_{n-4}\text{La}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{3n}$  ( $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$ ) та  $\text{Ba}_{n-4}\text{La}_4\text{Ti}_{n-1-x}\text{B}^{\text{IV}}_x\text{O}_{3n}$  ( $\text{B}^{\text{IV}}=\text{Sn}, \text{Zr}$ ). Аналіз одержаних результатів показав, що при ізовалентному заміщенні атомів А-позиції розмір областей існування фаз  $\text{Ba}_{n-4}\text{La}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{3n}$  ( $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$ ) суттєво залежить як від співвідношення розмірів іонів, так і від товщини (ступеня дефектності) перовськітоподібних блоків шаруваті перовськітоподібної структури. Він зростає зі збільшенням числа октаєдрів  $\text{TiO}_6$  в перовськітоподібному блоці (від  $x=0,1\div 0,3$  при  $n=4$  до  $x=1,8\div 2,3$  при  $n=6$ ) і пропорційний радіусу іона  $\text{Ln}^{3+}$ . При перевищенні меж ізовалентного заміщення атомів лантану відбувається розклад чотири- та п'ятишарових титанатів  $\text{Ba}_{n-4}\text{La}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{3n}$  на  $\text{Ba}(\text{La}, \text{Ln})_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} + (\text{La}, \text{Ln})_2\text{TiO}_5$  при  $n=5$  та  $\text{BaTiO}_3 + \text{Ba}(\text{La}, \text{Ln})_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} + (\text{La}, \text{Ln})_2\text{TiO}_5$  при  $n=6$ . В системах  $\text{Ba}_{n-4}\text{La}_4\text{Ti}_{n-1-x}\text{B}^{\text{IV}}_x\text{O}_{3n}$  ( $n=4-6$ ,  $\text{B}^{\text{IV}}=\text{Sn}, \text{Zr}$ ) виявлено існування дуже обмежених ( $x \leq 0,15$ ) областей фаз із шаруватою перовськітоподібною структурою. Подальше ізовалентне заміщення атомів титану на атоми олова або цирконію в титанатах  $\text{Ba}_{n-4}\text{La}_4\text{Ti}_{n-1-x}\text{B}^{\text{IV}}_x\text{O}_{3n}$  призводить до появи фаз на основі  $\text{La}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_7$  з кубічною структурою типу пірохлора. Їх кількісний вміст зростає зі збільшенням значення  $x$ .

**Ключові слова:** сполуки типу  $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ , шарувата перовськітоподібна структура, рентгенівська порошкова дифрактометрія, ізоморфізм, тверді розчини.

**Вступ**

Підвищений інтерес до представників сімейства сполук з шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) типу  $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$  ( $(n-1)$  – число шарів октаєдрів  $\text{BO}_6$  в перовськітоподібному блоці) обумовлений наявністю у них комплексу цінних діелектричних властивостей, що відповідають вимогам, які ставляться перед матеріалами мікрохвильової техніки [1,2] і обумовлюють перспективи їх практичного застосування.

Одним із шляхів збільшення числа представників сімейства сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$  та регулювання їх властивостей є ізоморфні заміщення атомів в А- і В-позиціях їх ШПС на атоми з іншими іонними радіусами, поляризаційними властивостями та потенціалами іонізації.

Відомості про ізоморфні заміщення в ШПС

сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$  в літературі обмежені і стосуються в основному взаємозаміщень найбільш характерних для сполук даного типу елементів ( $\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{La}$ ,  $\text{B}=\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) [1-5]. В той же час найбільшого впливу на властивості цих сполук можна очікувати від входження в їх ШПС нетипових для даного сімейства елементів, зокрема таких як  $\text{Pr} - \text{Lu}, \text{Sn}, \text{Zr}$ . На сьогодні кількість відомих титанатів  $\text{A}_n\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{3n}$  з ШПС дуже обмежена і включає лише лантанвмісні титанати складу  $\text{A}^{\text{II}}_{n-4}\text{La}_4\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{3n}$  ( $\text{A}^{\text{II}}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ,  $n=4-6$ ) [1,2], а можливість ізоморфних заміщень атомів в їх ШПС досі не досліджена.

Метою даної роботи являлось встановлення можливості та визначення меж ізовалентного заміщення атомів La і Ti в ШПС титанатів  $\text{Ba}_{n-4}\text{La}_4\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{3n}$  ( $n=4-6$ ) відповідно на атоми інших РЗЕ та атоми Sn або Zr.

**Методика експерименту**

Полікристалічні зразки валового складу  $Ba_{n-4}La_{4-x}Ln_xTi_{n-1}O_{3n}$  та  $Ba_{n-4}La_4Ti_{n-1-x}B^{IV}_xO_{3n}$  синтезували шляхом термообробки (1570 К, 3 год) попередньо зневодненої (373 К) шихти спільно-осаджених гідроксикарбонатів (СОГК) (Ва-вмісні зразки), або гідроксидів (СОГ). Дослідження методами диференціальної термогравиметрії та порошкової рентгенівської дифракції послідовностей фазових перетворень при синтезі титанатів  $Ba_{n-4}La_4Ti_{n-1}O_{3n}$  ( $n=4-6$ ) з шихт СОГ та СОГК [6,7] показало, що використання таких умов синтезу забезпечує повноту взаємодії компонентів. Як вихідні у роботі використані водні розчини  $Ln(NO_3)_3$ ,  $Ba(CH_3COO)_2$ ,  $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $SnCl_4$  марок “х.ч.” і “ч.д.а.”. Дифрактограми полікристалічних зразків записані на дифрактометрі ДРОН-3 на  $Cu K_\alpha$  випромінюванні зі швидкістю 1 град/хв. Інтервал кутів зйомки  $2\theta=18-78^\circ$ .

**Результати та їх обговорення**

Визначення меж ізовалентного заміщення атомів лантану в тришарових титанатах здійснено в системах  $La_{4-x}Ln_xTi_3O_{12}$  ( $Ln=Pr, Nd$ ). Результати рентгенофазового аналізу кристалічних продуктів термообробки шихти СОГ із співвідношеннями  $La:Ln:Ti=(4-x):x:3$  ( $Ln=Pr, Nd$ ) показали, що в обох системах відбувається утворення трьох типів фазових областей: дуже обмеженої області твердих розчинів  $(La, Ln)_4Ti_3O_{12}$  із тришаровою ШПС сполук сімейства  $A_nB_{n-1}O_{3n}$  (таблиця), широкої двофазної області, яка містить фазу на основі  $(La, Ln)_2Ti_2O_7$  із чотиришаровою ШПС сполук сімейства  $A_nB_nO_{3n+2}$  та фазу на основі  $(La, Ln)_2TiO_5$  а також вузької перехідної області між ними, яка містить усі зазначені фази.

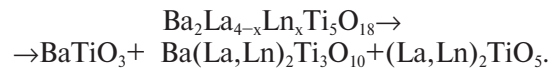
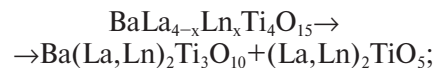
Як показано в [7], механізм утворення тришарового  $La_4Ti_3O_{12}$  із шихти СОГ включає стадії „вибухової” кристалізації при 1113 К дефектного перовськіту  $LaTi_{0,75}□_{0,25}O_3$ , його подальшого розкладу на проміжні продукти  $La_2Ti_2O_7$  і  $La_2TiO_5$  та їх взаємодію при  $T>1370$  К з утворенням  $La_4Ti_3O_{12}$ . Аналогічний  $((La, Ln)_2Ti_2O_7+(La, Ln)_2TiO_5)$  склад двофазної області в зразках  $La_{4-x}Ln_xTi_3O_{12}$  ( $Ln=Pr, Nd$ ) давав підстави для припущення щодо можливості розширення області тришарових фаз типу  $A_nB_{n-1}O_{3n}$  при високих температурах. Проте, перепплавка неодноразових зразків валового складу  $La_{4-x}Ln_xTi_3O_{12}$  ( $Ln=Pr, Nd$ ) в полум’ї киснево-метанового пальника з наступним загартуванням розплаву на холодній підложці не привела до зміни їх фазового складу, що дає підстави для висновку про відсутність

тришарових сполук складу  $Ln_4Ti_3O_{12}$  ( $Ln=Pr, Nd$ ).

Дослідження можливості ізовалентного заміщення атомів лантану в ШПС  $Ba_{n-4}La_4Ti_{n-1}O_{3n}$  було здійснено на прикладі фаз складу  $Ba_{n-4}La_{4-x}Ln_xTi_{n-1}O_{3n}$  ( $Ln=Pr, Nd, n=5$  та 6). Рентгенофазовий аналіз кристалічних продуктів термообробки шихти СОГК із співвідношеннями  $Ba:La:Ln:Ti=(n-4):(4-x):x:(n-1)$  показав, що поява в А-позиції ШПС титанатів  $Ba_{n-4}La_4Ti_{n-1}O_{3n}$  ( $n>4$ ) великих атомів барію досить суттєво розширює область існування ізовалентнозаміщених фаз  $Ba_{n-4}La_{4-x}Ln_xTi_{n-1}O_{3n}$  ( $n=5$  та 6) з ШПС у порівнянні із такою для  $La_{4-x}Ln_xTi_3O_{12}$  ( $n=4$ ) (табл. 1, рис. 1).

Дифрактограми фаз  $BaLa_{4-x}Ln_xTi_4O_{15}$  і  $Ba_2La_{4-x}Ln_xTi_5O_{18}$  з ШПС аналогічні таким для відповідних вихідних індивідуальних сполук  $BaLa_4Ti_4O_{15}$  (пр. гр. P-3c1 [8]) і  $Ba_2La_4Ti_5O_{18}$  (пр. гр. R-3 [9]) і проіндексовані у тригональній сингонії. Залежності об’ємів елементарних комірок фаз  $BaLa_{4-x}Ln_xTi_4O_{15}$  і  $Ba_2La_{4-x}Ln_xTi_5O_{18}$  з ШПС від складу мають лінійний характер (рис. 1), що дає підстави розглядати їх як обмежені ряди твердих розчинів із чотири- та п’ятишаровою ШПС.

При перевищенні межі ізовалентного заміщення розклад чотири- та п’ятишарової ШПС титанатів  $Ba_{n-4}La_{4-x}Ln_xTi_{n-1}O_{3n}$  відбувається за наступними схемами:



Згідно з [6], стадійність механізмів формування ШПС титанатів  $Ba_{n-4}La_4Ti_{n-1}O_{3n}$  ( $n=4-6$ ) із шихти СОГ та СОГК не залежить від товщини перовськітоподібних блоків і типу осаджувача і включає стадії утворення дефектного перовськіту, його розкладу на проміжні продукти та їх наступної взаємодії з утворенням  $Ba_{n-4}La_4Ti_{n-1}O_{3n}$ .

Присутність фази Діона-Якобсона  $Ba(La, Ln)_2Ti_3O_{10}$  в продуктах розкладу ШПС титанатів  $Ba_{n-4}La_{4-x}Ln_xTi_{n-1}O_{3n}$  ( $n=5-6$ ) очевидно обумовлена особливостями механізму синтезу  $Ba_{n-4}La_4Ti_{n-1}O_{3n}$  ( $n=5-6$ ) [6], зокрема дещо іншим (порівняно з  $La_4Ti_3O_{12}$ ) складом проміжних продуктів розкладу дефектного перовськіту:  $(La, Ln)_2Ti_2O_7+(La, Ln)_2TiO_5+(n-4)BaTiO_3$ . Саме наявність  $BaTiO_3$  і призводить до утворення  $Ba(La, Ln)_2Ti_3O_{10}$  при перевищенні межі ізовалентного заміщення атомів лантану в титанатах

$Ba_{n-4}La_{4-x}Ln_xTi_{n-1}O_{3n}$  ( $n=5-6$ ):



Збільшення різниці у розмірах між атомом La та атомами Ln зменшує розміри областей фаз  $Ba_{n-4}La_{4-x}Ln_xTi_{n-1}O_{3n}$  із ШПС (таблиця). В той же час, зростання вмісту атомів барію в ШПС  $Ba_{n-4}La_{4-x}Ln_xTi_{n-1}O_{3n}$  ( $n=5-6$ ), яке відбувається при збільшенні числа ( $n$ ) шарів октаедрів  $TiO_6$  в перовськітоподібних блоках, призводить до зростання ізоморфної ємності ШПС  $Ba_{n-4}La_{4-x}Ln_xTi_{n-1}O_{3n}$  (рис. 2).

#### Межі ізовалентного заміщення атомів А- і В-позицій в ШПС $Ba_{n-4}La_4Ti_{n-1}O_{3n}$

Ізовалентне заміщення атомів		Значення n	Значення x
ТИП А	$La_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$	4	$0 \leq x < (0,25 \div 0,3)$
	$La_{4-x}Nd_xTi_3O_{12}$	4	$0 \leq x < (0,1 \div 0,15)$
	$BaLa_{4-x}Pr_xTi_4O_{15}$	5	$0 \leq x \leq 2,1$
	$BaLa_{4-x}Nd_xTi_4O_{15}$	5	$0 \leq x \leq 1,55$
	$Ba_2La_{4-x}Pr_xTi_5O_{18}$	6	$0 \leq x \leq 2,3$
	$Ba_2La_{4-x}Nd_xTi_5O_{18}$	6	$0 \leq x \leq 1,8$
ТИП В	$La_4Ti_{3-x}Sn_xO_{12}$	4	$x < 0,1$
	$La_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$	4	$0 \leq x \leq 0,15$
	$BaLa_4Ti_{4-x}Sn_xO_{15}$	5	$x < 0,1$
	$BaLa_4Ti_{4-x}Zr_xO_{15}$	5	$0 \leq x \leq 0,15$
	$Ba_2La_4Ti_{5-x}Sn_xO_{18}$	6	$x < 0,1$
	$Ba_2La_4Ti_{5-x}Zr_xO_{18}$	6	$x < (0,1 \div 0,15)$

Примітки:  $\leq$  – межа визначена із залежностей ( $a, c, V$ )<sub>ел.ком.</sub> =  $f(x)$ ;  $<$  – межа визначена за даними рентгенофазового аналізу (РФА);  $(\div)$  – інтервал значень  $x$  в якому по даним рентгенофазового аналізу знаходиться межа ізовалентного заміщення.

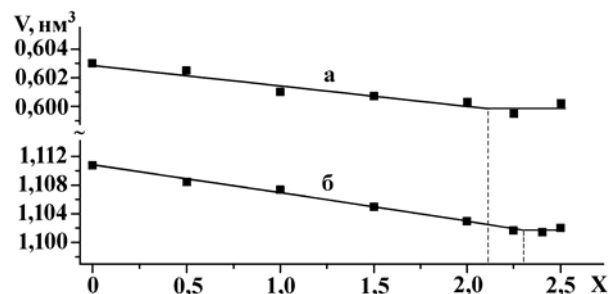


Рис. 1. Залежності об'єму елементарних комірок фаз із ШПС складу  $BaLa_{4-x}Pr_xTi_4O_{15}$  (а) та  $Ba_2La_{4-x}Pr_xTi_5O_{18}$  (б) від ступеня заміщення атомів лантану (значення  $x$ )

Одержані дані свідчать що “дорощування” перовськітом  $BaTiO_3$  числа шарів октаедрів  $TiO_6$  в ШПС  $La_4Ti_3O_{12}$  підвищує її стабільність. Найбільш ймовірним фактором, який обумовлює зростання стабільності ШПС є зменшення дефектності ШПС сполук типу  $A_nB_{n-1}O_{3n}$  при збільшенні числа шарів октаедрів  $VO_6$  в блоці. Так, в перовськітоподібних блоках ШПС кількість вакантних оксигенооктаедричних позицій становить для  $La_4Ti_3O_{12}$  ( $n=4$ ) 25%, для  $BaLa_4Ti_4O_{15}$  ( $n=5$ ) 20%, а для  $Ba_2La_4Ti_5O_{18}$  ( $n=6$ ) 16,7%.

Дослідження умов ізовалентного заміщення атомів титану на атоми цирконію або олова в ШПС титанатів  $Ba_{n-4}La_4Ti_{n-1}O_{3n}$  ( $n=4-6$ ) за типом  $Ba_{n-4}La_4Ti_{n-1-x}B^{IV}_xO_{3n}$  ( $B^{IV}=Sn, Zr$ ) показало існування дуже обмежених ( $x \leq 0,15$ ) областей фаз із ШПС (таблиця, рис. 3).

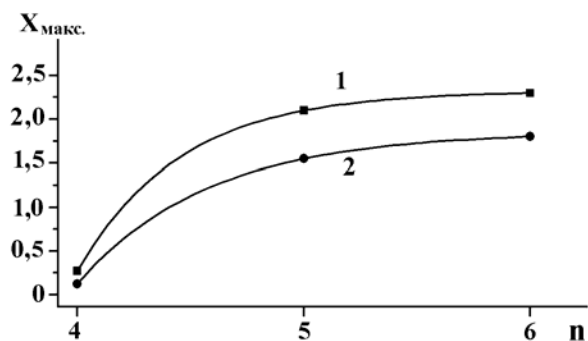


Рис. 2. Залежності величини максимального ступеня заміщення ( $X_{\max}$ ) атомів лантану в ШПС титанатів  $Ba_{n-4}La_{4-x}Ln_xTi_{n-1}O_{3n}$  від числа ( $n=4-6$ ) шарів октаедрів  $TiO_6$  в перовськітоподібному блоці ШПС (1 – Ln=Pr, 2 – Ln=Nd)

Дифрактограми зразків фаз  $La_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$  та  $BaLa_4Ti_{4-x}Zr_xO_{15}$  з ШПС подібні відповідно до дифрактограм тришарового  $La_4Ti_3O_{12}$  (пр. гр. R-3 [10]) та чотиришарового  $BaLa_4Ti_4O_{15}$  (пр. гр. R-3c1 [8]) і проіндексовані в тригональній сингонії. Лінійний хід залежностей об'ємів елементарних комірок фаз  $La_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$  та  $BaLa_4Ti_{4-x}Zr_xO_{15}$  від ступеня заміщення атомів титану в їх ШПС відповідає закону Вегарда (рис. 3), що дозволяє розглядати їх як обмежені ряди твердих розчинів з три- і чотиришаровою ШПС.

Подальше ізовалентне заміщення атомів титану в титанатах  $Ba_{n-4}La_4Ti_{n-1-x}B^{IV}_xO_{3n}$  призводить до появи другої фази на основі  $La_2B^{IV}_2O_7$  ( $B^{IV}=Sn, Zr$ ) з кубічною структурою типу пірохлора. Її кількісний вміст в двофазних зразках зростає зі збільшенням значення  $x$ . Слід відзна-

чити, що на відміну від вузької області з ШПС в титанатах  $Ba_{n-4}La_4Ti_{n-1-x}B^{IV}_xO_{3n}$  ( $B^{IV}=Sn, Zr$ ), відомий ціла низка сполук складу  $A^n_n(B^V, B^{IV})_{n-1}O_{3n}$  ( $A^n=Ba, Sr$  [1,2,11–13]), а також  $Ba_4LaSnNb_3O_{15}$  [14], в яких 20–25% В-позицій ШПС зайняті атомами Sn або Zr, а решта атомами Nb або Ta. Вірогідними причинами їх існування є, співвідношення розмірів атомів у В-позиції ШПС, зокрема значно менша (від 30 до 40% [15]) різниця у розмірах між атомами Sn і Zr та Nb і Ta, ніж між Sn і Zr та Ti.

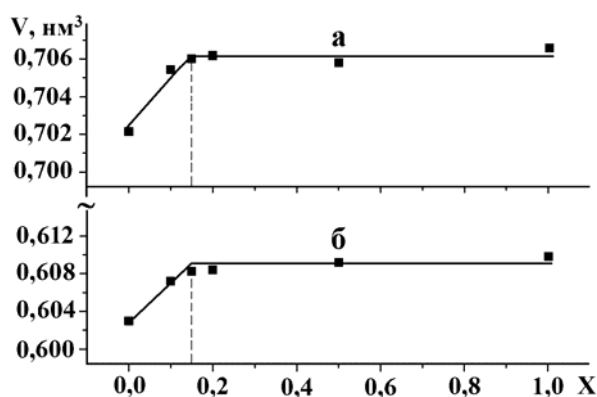


Рис. 3. Залежності об'єму елементарних комірок фаз із ШПС складу  $La_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$  (а) та  $BaLa_4Ti_{4-x}Zr_xO_{15}$  (б) від ступеня заміщення атомів титану (значення  $x$ )

### Висновки

Визначення умов ізовалентного заміщення атомів А- і В-позицій у ШПС титанатів  $Ba_{n-4}La_4Ti_{n-1}O_{3n}$  ( $n=4-6$ ) показало, що в системах  $Ba_{n-4}La_{4-x}Ln_xTi_{n-1}O_{3n}$  ( $Ln=Pr, Nd$ ) величина області фаз з ШПС суттєво залежить, крім розмірного фактора, також від товщини (ступеня дефектності) перовськітоподібних блоків. Її розмір зростає зі збільшенням товщини перовськітоподібного блока (від  $x=0, 1 \div 0,3$  при  $n=4$  до  $x=1,8 \div 2,3$  при  $n=6$ ) і пропорційний радіуса атома Ln. В системах  $Ba_{n-4}La_4Ti_{n-1-x}B^{IV}_xO_{3n}$  ( $B^{IV}=Sn, Zr$ ) існують дуже обмежені ( $x \leq 0,15$ ) області фаз із ШПС. Одержані результати можуть бути використані для наступного виявлення взаємозв'язків між складом та мікрохвильовими властивостями матеріалів на основі титанатів  $Ba_{n-4}La_4Ti_{n-1}O_{3n}$  ( $n=4-6$ ) з ШПС.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

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  $A_nB_nO_{3n+2}$ ,  $A'A_{k-1}B_kO_{3k+1}$  and  $A_mB_{m-1}O_{3m}$  // Prog. Solid State Chem. – 2008. – Vol.36. – No. 4. – P.253-387.
3. Microwave dielectric properties of  $Ba_4LaTiNb_{3-x}Ta_xO_{15}$  ceramics / Gui D., Zhang H., Fang L., Xue L. // J. Mater. Sci: Mater. Electron. – 2008. – Vol.19. – P.543-546.
4. Structure and microwave dielectric property relations in  $(Ba_{1-x}Sr_x)_5Nb_4O_{15}$  system / Lee C.-T., Ou C.-C., Lin Y.-C., Huang C.-Y., Su C.-Y. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. – Vol.27. – P.2273-2280.
5. Structural and microwave dielectric properties of  $Ba_{3-x}La_xTi_xNb_{4-x}O_{15}$  ceramics / Fang L., Men S.S., Zhang H., Liu Z.Q., Liu H.F. // J. Electroceram. – 2008. – Vol.21. – P.137-140.
6. Titov Yu.A., Slobodyanik N.S., Polubinskii V.V. Mechanisms for the formation of laminar titanates  $A^n_{n-4}La_4Ti_{n-1}O_{3n}$  from coprecipitated component systems // Theor. Exp. Chem. – 2012. – Vol.48. – No. 3. – P.189-193.
7. Mechanisms for the formation of layered  $A_4B_3O_{12}$  compounds from coprecipitated hydroxocarbonate and hydroxide systems / Titov Yu.A., Slobodyanik N.S., Polubinskii V.V., Chumak V.V. // Theor. Exp. Chem. – 2012. – Vol.47. – No. 6. – P.394-398.
8. 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 / Harre N., Mercurio D., Trolliard G., Frit B. // Mater. Res. Bull. – 1998. – Vol.33. – No. 10. – P.1537-1548.
9. Crystal structure of  $Ba_2La_7Ti_5O_{18}$ , member  $n=6$  of the homologous series  $(Ba,La)_nTi_{n-1}O_{3n}$  of cation deficient perovskite-related compounds / Harre N., Mercurio D., Trolliard G., Frit B. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. – 1998. – Vol.35. – No. 1. – P.77-90.
10. 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 / Teneze N., Mercurio D., Trolliard G., Frit B. // Mater. Res. Bull. – 2000. – Vol. 35. – P.1603-1614.
11. Synthesis and crystal structure of the  $A_6B_5O_{18}$  perovskite-like compounds / Polubinskii V.V., Titov Yu.A., Belyavina N.M., Markiv V.Ya., Slobodyanik M.S., Chumak V.V., Nakonechna O.I. // Solid State Sci. – 2014. – Vol.29. – P.1-5.
12. Crystal structure of the  $Sr_6Nb_4ZrO_{18}$  perovskite-like compound / Titov Y., Belyavina N., Slobodyanik M., Polubinskii V., Nakonechna O. // French-Ukr. J. Chem. – 2015. – Vol.3. – No. 2. – P.65-71.
13. Синтез та кристалічна структура ніобатостанату та танталостанату барію / Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я., Слободяник М.С., Полубінський В.В. // Доповіді НАН України. – 2013. – № 4. – С.130-134.
14. Preparation, structure and dielectric properties of  $Ba_4LaMnB_3O_{15}$  ( $M=Ti, Sn$ ) ceramics / Fang L., Zhang H., Huang T.H., Yuan R.Z., Dronskowski R. // Mater. Res. Bull. – 2004. –



Vol.39. – P.1649-1654.

15. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* – 1976. – Vol.A32. – P.751-767.

Надійшла до редакції 13.10.2017

#### ISOVALENT SUBSTITUTION OF ATOMS IN LAYERED STRUCTURE OF TITANATES $Ba_{n-4}La_4Ti_{n-1}O_{3n}$ ( $n=4-6$ )

Y.A. Titov <sup>a</sup>, M.S. Slobodyanik <sup>a</sup>, V.V. Chumak <sup>b</sup>, V.V. Polybinskii <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

<sup>b</sup> Zhytomyr Ivan Franko State University, Zhytomyr, Ukraine

<sup>c</sup> Lutsk Branch of the Medical College «Monada» LLC, Lutsk, Ukraine

*In this work, the conditions of isovalent substitution of atoms in A- and B-positions in slab perovskite-like structure of  $Ba_{n-4}La_4Ti_{n-1}O_{3n}$  ( $n=4-6$ ) titanates with the formation of  $Ba_{n-4}La_{4-x}Ln_xTi_{n-1}O_{3n}$  ( $Ln=Pr, Nd$ ) and  $Ba_{n-4}La_4Ti_{n-1-x}B^{IV}_xO_{3n}$  ( $B^{IV}=Sn, Zr$ ) types have determined using the X-ray powder diffraction methods. The analysis of the obtained results revealed that in case of the isovalent substitution of atoms in A-positions the extent of existence domains of  $Ba_{n-4}La_{4-x}Ln_xTi_{n-1}O_{3n}$  ( $Ln=Pr, Nd$ ) phases considerably depends on both the ratio of ions sizes and the thickness (degree of imperfection) of perovskite-like blocks of slab perovskite-like structure. It increases with an increase in the number of  $TiO_6$  octahedra in perovskite-like block (from  $x=0.1\pm 0.3$  at  $n=4$  up to  $x=1.8\pm 2.3$  at  $n=6$ ) and is proportional to the radius of  $Ln^{3+}$  ion. Outside the limits of isovalent substitution of lanthanum atoms, the decomposition of four- and five-slab  $Ba_{n-4}La_{4-x}Ln_xTi_{n-1}O_{3n}$  titanates occurs with the formation of  $Ba(La, Ln)_2Ti_3O_{10} + (La, Ln)_2TiO_5$  at  $n=5$  or  $BaTiO_3 + Ba(La, Ln)_2Ti_3O_{10} + (La, Ln)_2TiO_5$  at  $n=6$ . The existence of very limited ( $x \approx 0.15$ ) areas of phases with slab perovskite-like structure has been revealed in  $Ba_{n-4}La_4Ti_{n-1-x}B^{IV}_xO_{3n}$  ( $n=4-6$ ,  $B^{IV}=Sn, Zr$ ) systems. A further isovalent substitution of titanium atoms with atoms of tin or zirconium in  $Ba_{n-4}La_4Ti_{n-1-x}B^{IV}_xO_{3n}$  titanates results in the occurrence of phases based on  $La_2B^{IV}_2O_7$  with cubic structure of chalcoprite type. Their quantitative content grows with an increase in value of  $x$ .*

**Keywords:** compounds of  $A_nB_{n-1}O_{3n}$  type; slab perovskite-like structure; X-ray powder diffraction; isomorphism; solid solutions.

#### REFERENCES

1. Sebastian M.T., *Dielectric materials for wireless communication*. Elsevier, Oxford, 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  $A_nB_nO_{3n+2}$ ,  $A^kA_{k-1}B_kO_{3k+1}$  and  $A_mB_{m-1}O_{3m}$ . *Progress in Solid State Chemistry*, 2008, vol. 36, no. 4, pp. 253-387.
3. Gui D., Zhang H., Fang L., Xue L. Microwave dielectric properties of  $Ba_4LaTiNb_{3-x}Ta_xO_{15}$  ceramics. *Journal of Materials*

*Science: Materials in Electronics*, 2008, vol. 19, pp. 543-546.

4. Lee C.-T., Ou C.-C., Lin Y.-C., Huang C.-Y., Su C.-Y. Structure and microwave dielectric property relations in  $(Ba_{1-x}Sr_x)_5Nb_4O_{15}$  system. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, vol. 27, pp. 2273-2280.

5. Fang L., Men S.S., Zhang H., Liu Z.Q., Liu H.F. Structural and microwave dielectric properties of  $Ba_{5-x}La_xTi_xNb_{4-x}O_{15}$  ceramics. *Journal of Electroceramics*, 2008, vol. 21, pp. 137-140.

6. Titov Yu.A., Slobodyanik N.S., Polubinskii V.V. Mechanisms for the formation of laminar titanates  $A^{II}_{n-4}La_4Ti_{n-1}O_{3n}$  from coprecipitated component systems. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2012, vol. 48, no. 3, pp. 189-193.

7. Titov Yu.A., Slobodyanik N.S., Polubinskii V.V., Chumak V.V. Mechanisms for the formation of layered  $A_4B_3O_{12}$  compounds from coprecipitated hydroxocarbonate and hydroxide systems. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2012, vol. 47, no. 6, pp. 394-398.

8. 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. *Materials Research Bulletin*, 1998, vol. 33, no. 10, pp. 1537-1548.

9. Harre N., Mercurio D., Trolliard G., Frit B. Crystal structure of  $Ba_2La_4Ti_5O_{18}$ , member  $n=6$  of the homologous series  $(Ba, La)_nTi_{n-1}O_{3n}$  of cation deficient perovskite-related compounds. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 1998, vol. 35, no. 1, pp. 77-90.

10. 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. *Materials Research Bulletin*, 2000, vol. 35, pp. 1603-1614.

11. 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 Sciences*, 2014, vol. 29, pp. 1-5.

12. Titov Y., Belyavina N., Slobodyanik M., Polubinskii V., Nakonechna O. Crystal structure of the  $Sr_6Nb_4ZrO_{18}$  perovskite-like compound. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, 2015, vol. 3, no. 2, pp. 65-71.

13. Titov Y.A., Belyavina N.M., Markiv V.Ya., Slobodyanik M.S., Polubinskii V.V. Sintez i krystalichna struktura niobatostannata ta tantalatostannata bariya [Synthesis and crystal structure of barium niobatostannate and tantalatostannate]. *Dopovidi Natsionalnoi Akademii Nauk Ukrainy*, 2013, no. 4, pp. 130-134. (in Ukrainian).

14. Fang L., Zhang H., Huang T.H., Yuan R.Z., Dronskowski R. Preparation, structure and dielectric properties of  $Ba_4LaMnNb_3O_{15}$  ( $M=Ti, Sn$ ) ceramics. *Materials Research Bulletin*, 2004, vol. 39, pp. 1649-1654.

15. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 1976, vol. A32, pp. 751-767.