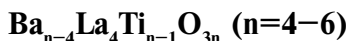


УДК 546.651'43'824

Ю.О. Тітов ^а, М.С. Слободяник ^а, В.В. Чумак ^б, В.В. Полубінський ^в

ІЗОВАЛЕНТНЕ ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ В ШАРУВАТІЙ СТРУКТУРІ ТИТАНАТІВ

^а Київський національний університет ім. Тараса Шевченка^б Житомирський державний університет ім. Івана Франка^в 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 шаруватої перовськітоподібної структури. Він зростає зі збільшенням числа октаєдрів 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 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 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 термогравіметрії 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.

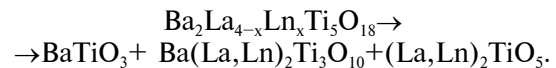
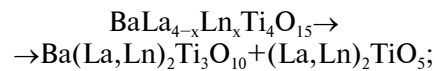
Як показано в [7], механізм утворення тришарового $La_4Ti_3O_{12}$ із шихти СОГ включає стадії „вибухової” кристалізації при 1113 К дефектного перовськіту $LaTi_{0,75}□_{0,25}O_3$, його подальшого розкладу на проміжні продукти $La_2Ti_2O_7$ і La_2TiO_5 та їх взаємодію при $T>1370$ К з утворенням $La_4Ti_3O_{12}$. 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, переплавка неодноразовних 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.

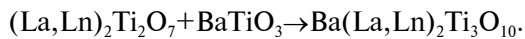
При перевищенні межі ізовалентного заміщення розклад чотири- та п’ятишарової ШПС титанатів $Ba_{n-4}La_{4-x}Ln_xTi_{n-1}O_{3n}$ відбувається за наступними схемами:



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)_{ел.ком.} = $f(x)$; $<$ – межа визначена за даними рентгенофазового аналізу (РФА); (\div) – інтервал значень x в якому по даним рентгенофазового аналізу знаходиться межа ізовалентного заміщення.

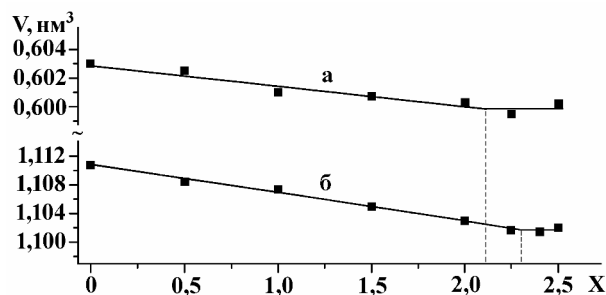


Рис. 1. Залежності об'єму елементарних комірок фаз із ШПС складу $BaLa_{4-x}Pr_xTi_4O_{15}$ (а) та $Ba_2La_{4-x}Pr_xTi_5O_{18}$ (б) від ступеня заміщення атомів лантану (значення x)

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 ($x \in [0, 0,15]$) областей фаз із ШПС (таблиця, рис. 3).

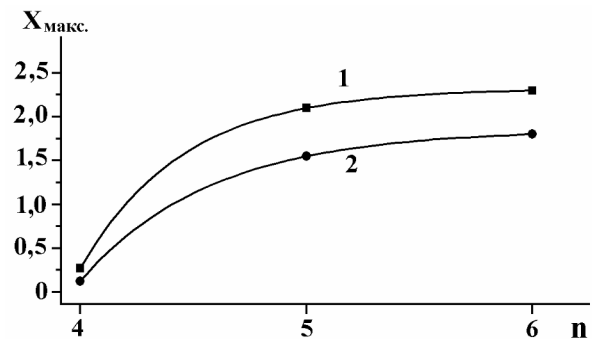


Рис. 2. Залежності величини максимального ступеня заміщення (x_{\max}) атомів лантану в ШПС титанатів $Ba_{n-4}La_{4-x}Ln_xTi_{n-1}O_{3n}$ від числа ($n=4-6$) шарів октаедрів TiO_6 в перовськітоподібному блоці ШПС (1 – Ln=Pr, 2 – Ln=Nd)

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 $A^n(B^V, B^{IV})_{n-1}O_{3n}$ ($A^n=Ba, Sr$ [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.

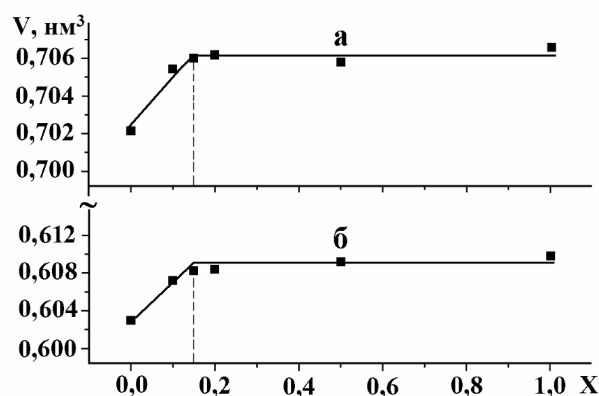


Рис. 3. Залежності об'єму елементарних комірок фаз із ШПС складу $La_4Ti_{3-x}Zr_xO_{12}$ (а) та $BaLa_4Ti_{4-x}Zr_xO_{15}$ (б) від ступеня заміщення атомів титану (значення x)

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 $Ba_{5-x}La_xTi_xNb_{4-x}O_{15}$ 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 ^a, M.S. Slobodyanik ^a, V.V. Chumak ^b, V.V. Polybinskii ^c

^a Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

^b Zhytomyr Ivan Franko State University, Zhytomyr, Ukraine

^c 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 ($\times J0.15$) 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., Troliard 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., Troliard 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., 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. *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 $Ba_4LaMnNb_2O_{15}$ ($M=Ti, Sn$) 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.