

Ю. О. Тітов¹, Н. М. Білявина¹,
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник¹,
В. В. Полубінський¹, В. В. Чумак²

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

²Житомирський державний університет ім. Івана Франка

E-mail: tit@univ.kiev.ua

Кристалічна структура шаруватого ніобатоцирконату $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$

За керамічною технологією (прекурсори — чотиришаровий $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ + перовськіт SrZrO_3 , $T = 1670$ К) синтезовано п'ятишаровий ніобатоцирконат $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ та методом рентгенівської дифракції на порошку визначено його шарувату перовськітоподібну структуру (ШПС). Встановлено належність ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ до структурного типу $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$. Параметри елементарної комірки $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$: $a = 0,5687(1)$ нм, $c = 4,146(1)$ нм, просторова група $R\text{--}3m$, значення фактору недостовірності R_B дорівнює 0,055. Проаналізовані особливості ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$) і встановлені взаємозв'язки склад — будова ШПС.

Ключові слова: катіон-дефіцитний перовськіт, шарувата структура, порошкова рентгенівська дифракція.

Підвищений інтерес до катіон-дефіцитних сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ з шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) обумовлений можливістю їх практичного застосування в мікрохвильовій техніці [1]. Зокрема, як показано в [2], для п'ятишарових сполук $\text{A}_6\text{B}_5\text{O}_{18}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{La}$; $\text{B} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Mg}, \text{Zn}$) значення Q та ϵ знаходяться в діапазонах 5600–51000 Гц і 26–48 відповідно, а температурний коефіцієнт резонансної частоти залежно від складу варіює від -39 до $+183$ ppm/°C.

Крім складу, одним із основних факторів, які впливають на властивості сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$, є особливості будови їх ШПС. Серед стронцієвмісних п'ятишарових сполук $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$), діелектричні властивості яких мають практичну цінність [1], визначення кристалічної структури проведено лише для $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$ та $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ [3, 4], що ускладнює розуміння природи електрофізичних властивостей сполук $\text{A}_6\text{B}_5\text{O}_{18}$ з ШПС.

Мета даної роботи — визначення кристалічної структури ніобатоцирконату стронцію $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ та пошук взаємозв'язків склад — особливості будови для сполук $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$ з ШПС.

Полікристалічні зразки $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ одержано за керамічною технологією послідовною термообробкою (1570 К 3+3 год, 1670 К 2 год) суміші $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ + SrZrO_3 . Рентгенівські дифракційні спектри записано на дифрактометрі ДРОН-3 в дискретному режимі (крок сканування $0,03^\circ$, експозиція в точці 5 с) на мідному фільтрованому випромінюванні. Управління процесом зйомки та збором інформації, початкову обробку дифрактограм, а також структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу [5]. Виміри

інтенсивності сигналу генерації другої гармоніки $I_{2\omega}$ лазерного випромінювання порошком $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ проведено за методикою [6] з використанням ІАГ : Nd-лазера ($\lambda_\omega = 1,064$ мкм і $\lambda_{2\omega} = 0,532$ мкм). За еталони використано сполуки типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ із ШПС: нецентросиметричний (пр. гр. $R3m$) $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$ [3], а також центросиметричний (пр. гр. $R-3$) $\text{Ba}_2\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ [7].

Дифрактограма $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ подібна до дифрактограм сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ із $n = 6$: $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$ (пр. гр. $R3m$) [3], $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ і $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$ (пр. гр. $R-3m$) [4, 8] та $\text{Ba}_2\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (пр. гр. $R-3$) [7]. Індексуння дифрактограми $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ показало належність його кристалічної структури до тригональної сингонії.

Тест на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання полікристалічними зразками $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ показав, що відносна інтенсивність сигналу $I_{2\omega}$ як цієї сполуки, так і центросиметричного $\text{Ba}_2\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ становить менше 0,01 $I_{2\omega}$ нецентросиметричного $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$. Такий незначний сигнал $I_{2\omega}$ однозначно вказує на належність ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ до центросиметричної просторової групи.

Виходячи з результатів індексуння і враховуючи нелінійно-оптичні дані, нами було проведено уточнення двох початкових центросиметричних моделей структури $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ (пр. гр. $R-3m$ і $R-3$), для побудови яких використано координати атомів $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$ [8] і $\text{Ba}_2\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ [7]. Зіставлення результатів уточнення цих моделей ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ показало, що їх величини факторів недостовірності мають однакові значення ($R_B = 0,055$). У таких випадках вибір, як правило, робиться на користь більш високосиметричної просторової групи: $R-3m$.

Результати уточнення моделі структури $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ в просторовій групі $R-3m$ та дифракційні дані наведено в табл. 1, 2 і на рис. 1, 2. Уточнений шляхом розрахунку структури склад ніобатоцирконату $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ у межах похибки визначення відповідав експериментально заданому.

Основними структурними одиницями кристалічної структури $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ є двовимірні в площині XY перовськітоподібні блоки, які складаються з п'яти з'єднаних вершинами октаєдрів $(\text{Nb}, \text{Zr})\text{O}_6$ (див. рис. 2). Безпосередній зв'язок між блоками відсутній, вони з'єднуються один з одним через зв'язки $\text{Sr}(2)-\text{O}(2)$. Координаційним поліедром усіх атомів стронцію в ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ є кубооктаєдр SrO_{12} . Найменший ступінь деформації мають

Таблиця 1. Кристалографічні дані $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$

Позиція	Атом	X	Y	Z
6c	Sr(1)	0	0	0,1379(2)
6c	Sr(2)	0	0	0,3177(2)
6c	Sr(3)	0	0	0,4116(3)
6c	(0,8Nb + 0,2Zr)(1)	0	0	0,0480(2)
6c	(0,8Nb + 0,2Zr)(2)	0	0	0,2250(2)
3b	(0,8Nb + 0,2Zr)(3)	0	0	0,5
18h	O(1)	0,519(3)	0,481(3)	0,140(2)
18h	O(2)	0,507(2)	0,493(3)	0,307(2)
18h	O(3)	0,493(3)	0,507(3)	0,419(2)
Просторова група		$R-3m$		
Періоди кристалічної ґратки, нм		$a = 0,5687(1)$, $c = 4,146(1)$		
Фактор недостовірності		$R_B = 0,055$		
Незалежні відбиття		133		
Загальний ізотропний B фактор $\cdot 10^{-2}$, нм ²		2,59(3)		

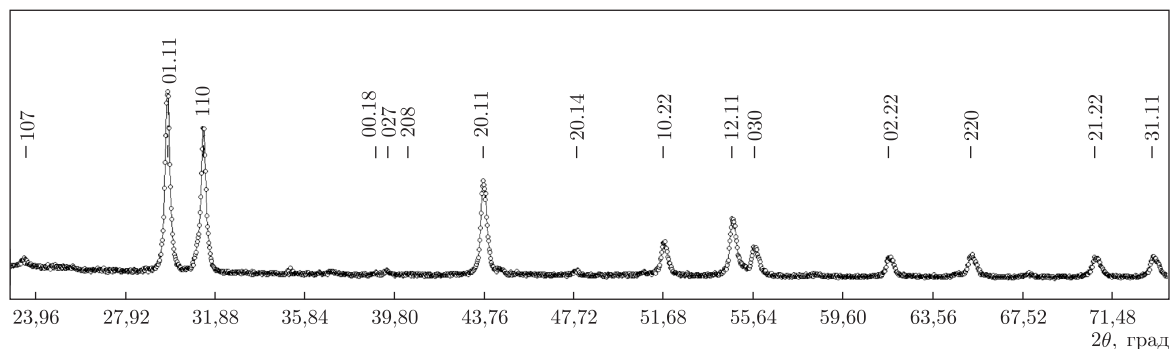


Рис. 1. Експериментальна (кружечки) та розрахована (суцільна лінія) дифрактограми $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ ($\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання)

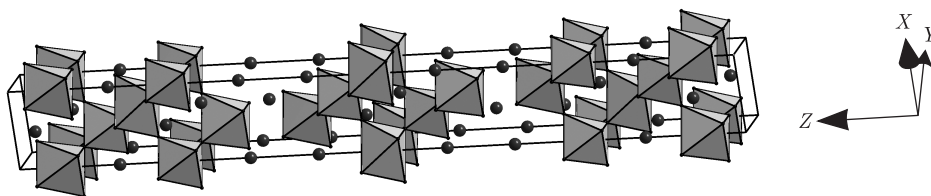


Рис. 2. Кристалічна структура $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ у вигляді октаедрів $(\text{Nb,Zr})\text{O}_6$ та атомів Sr

розміщені в центрі перовськітоподібного блока поліедри $\text{Sr}(1)\text{O}_{12}$, а найбільш деформованими є розташовані на границях блоків поліедри $\text{Sr}(2)\text{O}_{12}$ (див. табл. 2). Із 12 атомів оксигену кубооктаедра $\text{Sr}(2)\text{O}_{12}$ дев'ять ($6\text{O}(2)$ та $3\text{O}(3)$) належать до того ж блока, що і атоми $\text{Sr}(2)$, а три атоми оксигену $\text{O}(2)$ належать до сусіднього блока.

Близькість факторів атомного розсіювання атомів Zr та Nb унеможливило однозначне визначення способу їх розміщення в перовськітоподібних блоках ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$, тому

Таблиця 2. Деякі міжатомні відстані (d) і ступінь деформації поліедрів MeO_n (Δ) в кристалічній структурі $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$

Атоми та Δ	d , нм	Атоми та Δ	d , нм
$\text{Sr}(1)-3\text{O}(1)$	0,272(2)	$\text{Sr}(3)-\text{O}_{\text{сеп}}$	0,2905
$\text{Sr}(1)-6\text{O}(1)$	0,285(3)	$\Delta\text{Sr}(3)\text{O}_{12}$	$26 \cdot 10^{-4}$
$\text{Sr}(1)-3\text{O}(3)$	0,276(2)	$(\text{Nb,Zr})(1)-3\text{O}(2)$	0,181(1)
$\text{Sr}(1)-\text{O}_{\text{сеп}}$	0,2795	$(\text{Nb,Zr})(1)-3\text{O}(3)$	0,232(2)
$\Delta\text{Sr}(1)\text{O}_{12}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$(\text{Nb,Zr})(1)-\text{O}_{\text{сеп}}$	0,2065
$\text{Sr}(2)-3\text{O}(2)^*$	0,244(2)	$\Delta(\text{Nb,Zr})(1)\text{O}_6$	$152 \cdot 10^{-4}$
$\text{Sr}(2)-6\text{O}(2)$	0,288(2)	$(\text{Nb,Zr})(2)-3\text{O}(3)$	0,183(1)
$\text{Sr}(2)-3\text{O}(3)$	0,330(2)	$(\text{Nb,Zr})(2)-3\text{O}(1)$	0,196(2)
$\text{Sr}(2)-\text{O}_{\text{сеп}}$	0,2875	$(\text{Nb,Zr})(2)-\text{O}_{\text{сеп}}$	0,1895
$\Delta\text{Sr}(2)\text{O}_{12}$	$112 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(\text{Nb,Zr})(2)\text{O}_6$	$12 \cdot 10^{-4}$
$\text{Sr}(3)-3\text{O}(2)$	0,275(2)	$(\text{Nb,Zr})(3)-6\text{O}(1)$	0,214(2)
$\text{Sr}(3)-6\text{O}(3)$	0,286(2)	$(\text{Nb,Zr})(3)-\text{O}_{\text{сеп}}$	0,214
$\text{Sr}(3)-3\text{O}(1)$	0,315(3)	$\Delta(\text{Nb,Zr})(3)\text{O}_6$	0

Примітка. Ступінь деформації октаедрів MeO_n у кристалічній структурі $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ розраховано за формулою $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$ (R_i — відстані Ме–О, $\bar{R}$ — середня відстань Ме–О, n — координаційне число) [9].

*Міжблочна відстань ($\text{O}(2)$ — атоми оксигену октаедра $(\text{Nb,Zr})(1)\text{O}_6$ із сусіднього перовськітоподібного блока).

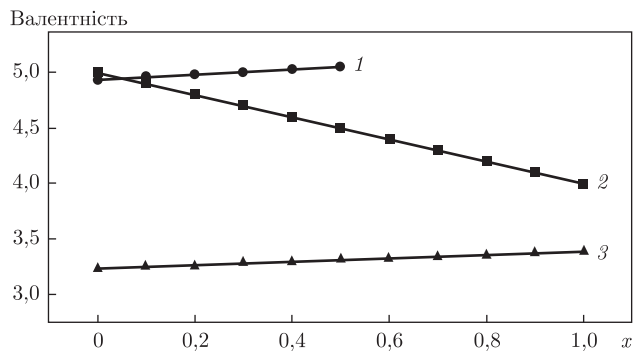


Рис. 3. Залежності середньої валентності атомів металів в октаедрах $(\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_6$ (2) і розрахованих величин СЕВЗ атомів металів в октаедрах $(\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_6$, розташованих на межі блока (позиція 6с) (1) та в центрі блока (позиція 3b) (3), від вмісту (значення x) атомів цирконію. Для зв'язку Nb–O $R_0 = 0,1911$ нм, для зв'язку Zr–O $R_0 = 0,1928$ нм, $B = 0,037$ нм [10]

уточнення структури цієї сполуки проведено у припущенні статистичного розподілу атомів Zr та Nb по позиціях у центрі блока (3b), на його краю (6с) та в проміжній позиції (6с) (див. табл. 1).

Розподіл атомів Nb та Zr в перовськітоподібних блоках ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ був проаналізований нами шляхом розрахунку величин сум ефективних валентностей зв'язків (СЕВЗ) цих атомів у поліедрах $(\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_6$. Розрахунок ефективної валентності зв'язку (s) $(\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{--O}$ проводили за формулою $s = \exp((R_{0\text{еф}} - R)/B)$ [10], де $R_{0\text{еф}}$ — табульована величина довжини одновалентного зв'язку, розрахована за формулою $R_{0\text{еф}} = (1 - x)R_0(\text{Nb}) + xR_0(\text{Zr})$, де $R_0(\text{Nb})$ та $R_0(\text{Zr})$ — табульовані величини довжин одновалентних зв'язків для Nb та Zr відповідно, а x — ступінь заповнення позиції атомами Zr, R — експериментальна величина довжини зв'язку $(\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{--O}$, а B — табульована величина дисперсії довжин зв'язку, яка використана при знаходженні R_0 і дорівнює 0,037 нм. Суму ефективних валентностей зв'язків знаходили, підсумовуючи ефективні валентності всіх зв'язків: $\text{СЕВЗ} = \sum s \cdot n$, де n — кількість зв'язків даного типу.

Аналіз розрахованих величин СЕВЗ атомів металів в октаедрах $(\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x)(1)\text{O}_6$ (позиція 6с на межі блока) та $(\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x)(3)\text{O}_6$ (позиція 3b в центрі блока) показав, що їх найкращий збіг із величинами середньої валентності атомів металів в октаедрах $(\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_6$ має місце при переважному розташуванні атомів ніобію на межі блока, а атомів цирконію в центрі блока (рис. 3).

Одержані результати підтверджують виявлену в роботі [4] закономірність щодо характеру впорядкування катіонів B^{4+} та Nb^{5+} по октаедричних позиціях п'ятишарового блока ШПС сполук типу $\text{A}_6^\text{II}\text{Nb}_4\text{B}^\text{IV}\text{O}_{18}$ ($\text{A}^\text{II} = \text{Sr}, \text{Ba}$, $\text{B}^\text{IV} = \text{Ti}, \text{Sn}$). Найбільш вірогідними причинами переважної локалізації катіонів B^{4+} в центральних позиціях блоків, а катіонів Nb^{5+} на межі блоків у ШПС сполук типу $\text{A}_6^\text{II}\text{Nb}_4\text{B}^\text{IV}\text{O}_{18}$ є, очевидно, необхідність зарядового балансу на границях блока та особливості їх електронної будови.

Визначення будови ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$, разом із нашими даними щодо будови $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ [4], дало змогу виявити вплив розміру атомів типу В на кристалохімічні особливості сполук типу $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{B}^\text{IV}\text{O}_{18}$. Як видно з рис. 4, зі збільшенням іонного радіуса атомів типу В зменшується відстань між сусідніми перовськітоподібними блоками, що наближає будову ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{B}^\text{IV}\text{O}_{18}$ до будови високостабільної структури типу перовськіту. В той же час збільшення іонного радіуса атомів типу В супроводжується досить істотним

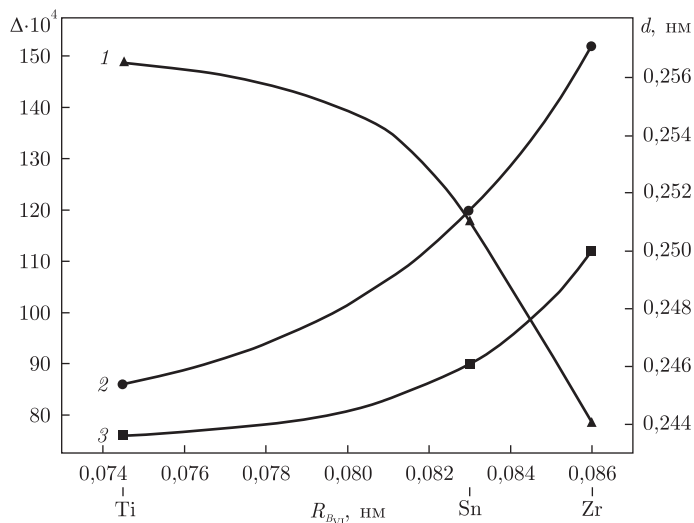


Рис. 4. Залежності довжин (d) міжблочної відстані Sr–O (1) та ступенів деформації (Δ) зовнішньоблочних поліедрів $(\text{Nb},\text{B})\text{O}_6$ (2) і SrO_{12} (3) від величини кристалічного іонного радіуса атома типу В в ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{BO}_{18}$ ($\text{B} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$). У випадку $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$ (пр. гр. $R3m$ [3]) використані середні значення d та Δ двох позицій атомів Sr(5) і Sr(6) та (Nb, Ti)(2) і (Nb, Ti)(3), які розташовані в даному місці перовськітоподібного блока; в роботі використана система кристалічних іонних радіусів [9]

підвищенням ступеня деформації зовнішньоблочних поліедрів $(\text{Nb},\text{B})\text{O}_6$ і SrO_{12} , що призводить до зростання напруженості в міжблочному просторі ШПС сполук типу $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$. Вищевстановлені зміни в будові ШПС сполук типу $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$ свідчать про зменшення її стабільності зі збільшенням розміру атомів типу В та дають підстави для негативного прогнозу щодо можливості існування сполук типу $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$ із розмірами атома типу В більшими за розміри атома цирконію.

Таким чином, нами методом рентгенівської дифракції визначено кристалічну структуру п'ятишарового представника сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ складу $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ та встановлено взаємозв'язки склад — особливості будови для сполук типу $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$), а також з'ясовано фактори, які обумовлюють руйнацію їх ШПС.

Цитована література

1. Sebastian M. T. Dielectric Materials for Wireless Communication. – Oxford: Elsevier, 2008. – 671 p.
2. Santha N. I., Sebastian M. T. Microwave dielectric properties of $\text{A}_6\text{B}_5\text{O}_{18}$ – type perovskites // J. Amer. Ceram. Soc. – 2007. – **90**, No 2. – P. 496–501.
3. Drews A. R., Wong-Ng W., Vanderah T. A., Roth R. S. Preparation and crystal structure of $\text{Sr}_6\text{TiNb}_4\text{O}_{18}$ // J. Alloys Comp. – 1997. – **255**, No 1–2. – P. 243–247.
4. Polubinskii V. V., Titov Y. A., Belyavina N. M., Markiv V. Ya., Slobodyanik M. S., Chumak V. V., Nako-nechna O. I. Synthesis and crystal structure of the $\text{A}_6\text{B}_5\text{O}_{18}$ perovskite-like compounds // Solid State Sci. – 2014. – **29**. – P. 1–5.
5. Марків В. Я., Белявіна Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. Другої міжнар. конф. “КФМ – 97”, 14–16 жовт., 1997. – Львів: Вид-во наук. тов-ва ім. Т. Г. Шевченка, 1997. – С. 260–261.
6. Леонов А. П., Стефанович С. Ю. Развитие метода ГВГ для выявления и изучения нецентросимметричных фаз на поликристаллических образцах // Получение и применение сегнетоматериалов в народном хозяйстве. – Москва: Изд. МДНТП, 1984. – С. 21–36.
7. Teneze N., Mercurio D., Troillard G., Frit B. Cation-deficient perovskite-related compounds $(\text{Ba}, \text{La})_n\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{3n}$ ($n = 4, 5$, and 6): a Rietveld refinement from neutron powder diffraction data // Mater. Res. Bull. – 2000. – **35**. – P. 1603–1614.

8. *Duivenboden H. C., Zandbergen H. W., Ijdo D. J. W.* Hexabarium titanium (IV) tetranioate (V); a Rietveld refinement of neutron powder diffraction data // *Acta Crystallogr.* – 1986. – **C42**, No 3. – P. 266–268.
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 // *Acta Crystallogr.* – 1985. – **B41**, No 4. – P. 244–247.

References

1. *Sebastian M. T.* Dielectric Materials for Wireless Communication, Oxford: Elsevier, 2008.
2. *Santha N. I., Sebastian M. T.* J. Amer. Ceram. Soc., 2007, **90**, No 2: 496–501.
3. *Drews A. R., Wong-Ng W., Vanderah T. A., Roth R. S.* J. Alloys Comp., 1997, **255**, No 1–2: 243–247.
4. *Polubinskii V. V., Titov Y. A., Belyavina N. M., Markiv V. Ya., Slobodyanik M. S., Chumak V. V., Nakonechna O. I.* Solid State Sci., 2014, **29**: 1–5.
5. *Markiv V. Ya., Belyavina N. M.* Proc. of the IInd Intern. Conf. “KFM-97”, Lviv, 14–16 October, 1997: 260–261 (in Ukrainian).
6. *Leonov A. P., Stephanovich S. Y.* Preparation and application of ferroelectric materials in a national economy, Moscow: Izd. MDNTP, 1984: 21–36 (in Russian).
7. *Teneze N., Mercurio D., Troillard G., Frit B.* Mater. Res. Bull., 2000, **35**: 1603–1614.
8. *Duivenboden H. C., Zandbergen H. W., Ijdo D. J. W.* Acta Crystallogr., 1986, **C42**, No 3: 266–268.
9. *Shannon R. D.* Acta Crystallogr., 1976, **A32**, No 5: 751–767.
10. *Brown I. D., Altermatt D.* Acta Crystallogr., 1985, **B41**, No 4: 244–247.

Надійшло до редакції 28.08.2015

Ю. А. Титов¹, Н. Н. Белявина¹,
 член-корреспондент НАН України **Н. С. Слободяник¹, В. В. Полубинский¹,**
В. В. Чумак²

¹Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

²Житомирский государственный университет им. Ивана Франко

E-mail: tit@univ.kiev.ua

Кристаллическая структура слоистого ниобатоцирконата $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$

По керамической технологии (прекурсоры — четырехслойный $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ + перовскит SrZrO_3 , $T = 1670$ K) синтезирован пятислойный ниобатоцирконат $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ и методом рентгеновской дифракции на порошке определена его слоистая перовскитоподобная структура (СПС). Установлена принадлежность СПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ к структурному типу $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$. Параметры элементарной ячейки $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$: $a = 0,5687(1)$ нм, $c = 4,146(1)$ нм, пространственная группа $R\text{--}3m$, значение фактора недоверности R_B составляет 0,055. Проанализированы особенности СПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$) и установлены взаимосвязи состав — строение СПС.

Ключевые слова: катион-дефицитный перовскит, слоистая структура, порошковая рентгеновская дифракция.

Yu. A. Titov¹, N. M. Belyavina¹,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanik¹,**
V. V. Polybinskii¹, V. V. Chumak²

¹ Taras Shevchenko National University of Kiev

² Ivan Franko Zhytomyr State University

E-mail: tit@univ.kiev.ua

Crystal structure of layer niobatozirconate $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$

Five-layer niobatozirconate $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ has been synthesized by the ceramic technology (pre-synthesized reagents — four-layer $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ + perovskite SrZrO_3 , $T = 1670$ K), and its layered perovskite-like structure (LPS) is determined by the method of X-ray powder diffraction. It is found that the LPS of $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$ belongs to the $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$ -type structure. The parameters of the elementary cell of $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$: $a = 0.5687(1)$ nm, $c = 4.146(1)$ nm, space group $R\bar{3}m$, the value of the reliability factor R_B is equal to 0.055. The peculiarities of $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Ti, Sn, Zr}$) LPS are analyzed, and the correlations composition — constitution of LPS have been established.

Keywords: cation-deficient perovskite, layered structure, X-ray powder diffraction.