

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

Синтез та кристалічна структура $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ й $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$

Синтезовано сполуки $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ й $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$, методом рентгенівської дифракції на порошках визначено їх шаруваті перовськітоподібні структури (ШПС). Встановлено належність їх ШПС до структурного типу $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$. Параметри елементарних комірок, нм: $a = 0,5661(1)$, $c = 4,186(1)$ ($\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$) та $a = 0,57840(7)$, $c = 4,2532(5)$ ($\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$); просторова група R-3m. Значення факторів недостовірності R_B дорівнюють 0,073 ($\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$) і 0,079 ($\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$). Проаналізовано особливості ШПС $\text{A}_n^{\text{II}}\text{Nb}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$ (A^{II} – Ba, Sr; B^{IV} – Ti, Sn) та встановлено взаємозв'язки склад – будова ШПС.

Розвиток сучасної науки і техніки неможливий без створення на базі неорганічних сполук нових термостійких функціональних матеріалів з особливими електрофізичними властивостями та підвищеними характеристиками. До числа таких сполук безперечно належать п'ятишарові представники сімейства оксидних сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ ($n = 6$) із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС), які володіють цінним комплексом електрофізичних та оптичних властивостей [1–5]. Однак на сьогодні чисельність таких сполук обмежена [1], що в поєднанні з недостатністю даних щодо особливостей їх будови істотно утруднює встановлення для них взаємозв'язків склад – будова – властивість.

У даній роботі виконано дослідження нових п'ятишарових сполук складу $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ й $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ та визначено їх кристалічну структуру.

Ніобатостанат стронцію ($\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$) отримано термообробкою (1570 К, 2 год) шихті спільноосаджених гідроксикарбонатів із співвідношенням $\text{Sr} : \text{Nb} : \text{Sn} = 6 : 4 : 1$. Полікристалічні зразки ніобату барію калію ($\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$) синтезовано за керамічною технологією шляхом послідовного прожарювання при температурах 870–1370 К ($T = 100$ К, $\tau = 2$ год) запресованої в диски еквімолярної механічної суміші чотиришарового $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ та перовськіту KNbO_3 із перетиранням та перепресовкою зразків після кожної стадії термообробки. Слід відзначити, що сполука $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ є першою сполукою типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$, до складу якої входять атоми лужного металу. Рентгенівські дифракційні спектри 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].

Аналіз дифрактограм синтезованих за наведеними вище режимами зразків $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ й $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ показав їх подібність до дифрактограм відомого п'ятишарового ніобатотитанату барію ($\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$) (пр. гр. R-3m [7]). Дифрактограми сполук $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ й $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ задовільно індексуються в тригональній сингонії, а аналіз погасань відбиттів та особливості будови ШПС сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ з $n = 6$ (чергування шарів AO_3 за

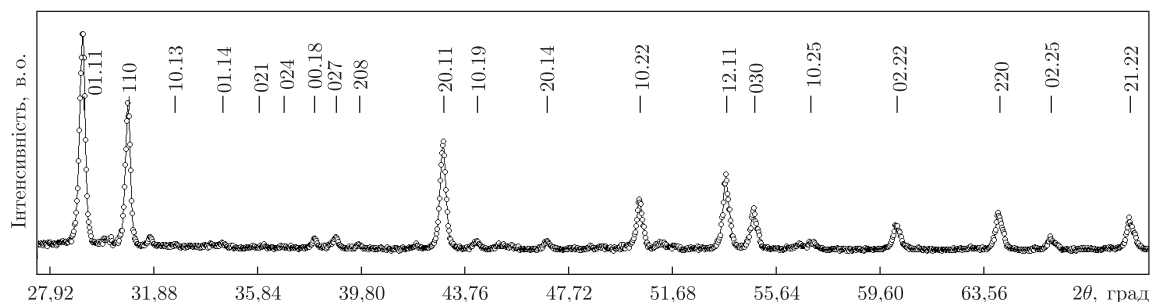


Рис. 1. Фрагмент дифракційного спектра порошків (кружки) та розрахунковий спектр (суцільна лінія) сполуки $Ba_5KNb_5O_{18}$ (Cu $K\alpha_1$ випромінювання)

типом $(gkkgk)_3$ [8]) вказують на належність ШПС $Sr_6Nb_4SnO_{18}$ й $Ba_5KNb_5O_{18}$ до центральної просторової групи R-3m.

Для побудови початкових моделей ШПС $Sr_6Nb_4SnO_{18}$ й $Ba_5KNb_5O_{18}$ використано структурні дані сполуки $Ba_6Nb_4TiO_{18}$ [7]. Зіставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільний збіг. Результати визначення структури $Sr_6Nb_4SnO_{18}$ й $Ba_5KNb_5O_{18}$, а також їх дифракційні дані демонструють табл. 1, 2 та рис. 1–3. Уточнені при розрахунку структури склади цих сполук у межах похибки визначення відповідають експериментально заданим.

Таблиця 1. Кристалографічні дані сполук $Ba_5KNb_5O_{18}$ й $Sr_6Nb_4SnO_{18}$

Позиція	Атом	$Ba_5KNb_5O_{18}$				$Sr_6Nb_4SnO_{18}$			
		X	Y	Z	З. п.*	X	Y	Z	З. п.*
6c	Ba(1)	0	0	0,1415(2)	0,83	—	—	—	—
6c	K(1)	0	0	0,1415(2)	0,17	—	—	—	—
6c	Sr(1)	—	—	—	—	0	0	0,1450(2)	1
6c	Ba(2)	0	0	0,3140(3)	0,83	—	—	—	—
6c	K(2)	0	0	0,3140(3)	0,17	—	—	—	—
6c	Sr(2)	—	—	—	—	0	0	0,3151(3)	1
6c	Ba(3)	0	0	0,4134(3)	0,83	—	—	—	—
6c	K(3)	0	0	0,4134(3)	0,17	—	—	—	—
6c	Sr(3)	—	—	—	—	0	0	0,4130(2)	1
6c	Nb(1)	0	0	0,0511(3)	1	0	0	0,0466(2)	0,95
6c	Sn(1)	—	—	—	—	0	0	0,0466(2)	0,05
6c	Nb(2)	0	0	0,2246(3)	1	0	0	0,2258(3)	0,95
6c	Sn(2)	—	—	—	—	0	0	0,2258(3)	0,05
3b	Nb(3)	0	0	0,5	1	0	0	0,5	0,21
3b	Sn(3)	—	—	—	—	0	0	0,5	0,79
18h	O(1)	0,499(2)	-x	0,144(3)	1	0,494(2)	-x	0,144(2)	1
18h	O(2)	0,495(3)	-x	0,306(2)	1	0,499(2)	-x	0,306(2)	1
18h	O(3)	0,497(2)	-x	0,419(2)	1	0,504(3)	-x	0,419(2)	1
Пр. група		R-3m (no 166)				R-3m (no 166)			
Параметри ґратки, нм		$a = 0,57840(7)$, $c = 4,2532(5)$ $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$				$a = 0,5661(1)$, $c = 4,186(1)$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$			
Незалежні відбиття		119				148			
Загальний ізотропний		$1,26(7) \cdot 10^{-2}$				$0,274(6) \cdot 10^{-2}$			
В-фактор, нм ²									
Параметр текстури		0,42(1) вісь текстури [001]				—			
Фактор недостовірності		$R_B = 0,079$				$R_B = 0,073$			

*Заповнення позиції.

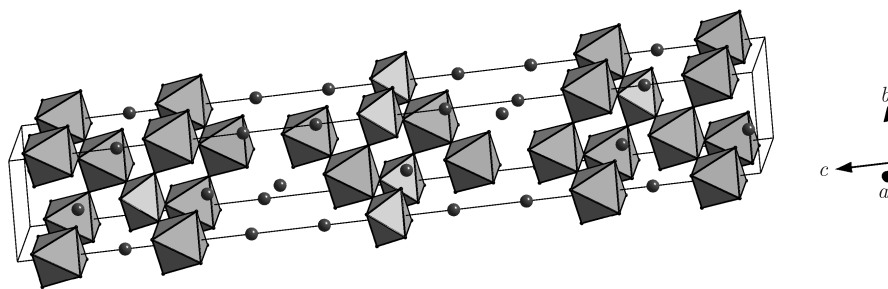


Рис. 2. Кристалічна структура $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ у вигляді октаєдрів $(\text{Nb},\text{Sn})\text{O}_6$ та атомів Sr (чорні кружки)

В елементарній комірці $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ і $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ ($\text{A}_6\text{B}_5\text{O}_{18}$) міститься три формульні одиниці цих сполук ($Z = 3$). Їх кристалічна структура складається з двовимірних перовськітоподібних блоків завтовшки в п'ять шарів, з'єднаних вершинами октаєдрів BO_6 , які розділені шаром вакантних октаєдрів $\square\text{O}_6$ (див. рис. 2). Зв'язки типу $\text{B}-\text{O}-\text{B}^{\text{I}}$ між зов-

Таблиця 2. Деякі міжатомні відстані та ступінь деформації (Δ) полієдрів MeO_{12} , NbO_6 і $(\text{Nb},\text{Sn})\text{O}_6$ у кристалічній структурі $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ й $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$

$\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$		$\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$	
атоми	d , нм	атоми	d , нм
(Ba, K)(1)–3O(1)	0,264(2)	Sr(1)–3O(1)	0,251(2)
6O(1)	0,289(2)	6O(1)	0,283(3)
3O(3)	0,292(3)	3O(3)	0,295(2)
(Ba, K)(1)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,2835	Sr(1)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,278
$\Delta(\text{Ba}, \text{K})(1)\text{O}_{12}$	$16 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Sr}(1)\text{O}_{12}$	$35 \cdot 10^{-4}$
(Ba, K)(2)–3O(2)*	0,256(2)	Sr(2)–3O(2)*	0,251(2)
6O(2)	0,291(2)	6O(2)	0,286(2)
3O(3)	0,326(3)	3O(3)	0,328(3)
(Ba, K)(2)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,291	Sr(2)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,288
$\Delta(\text{Ba}, \text{K})(2)\text{O}_{12}$	$72 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Sr}(2)\text{O}_{12}$	$90 \cdot 10^{-4}$
(Ba, K)(3)–3O(2)	0,277(2)	Sr(3)–3O(2)	0,273(2)
6O(3)	0,290(3)	6O(3)	0,284(2)
3O(1)	0,319(3)	3O(1)	0,312(3)
(Ba, K)(3)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,294	Sr(3)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,288
$\Delta(\text{Ba}, \text{K})(3)\text{O}_{12}$	$27 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Sr}(3)\text{O}_{12}$	$25 \cdot 10^{-4}$
Nb(1)–3O(2)	0,200(1)	(Nb, Sn)(1)–3O(2)	0,183(1)
3O(3)	0,225(2)	3O(3)	0,228(2)
Nb(1)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,2125	(Nb, Sn)(1)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,2055
$\Delta\text{Nb}(1)\text{O}_6$	$35 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(\text{Nb}, \text{Sn})(1)\text{O}_6$	$120 \cdot 10^{-4}$
Nb(2)–3O(3)	0,191(1)	(Nb, Sn)(2)–3O(3)	0,191(1)
3O(1)	0,225(2)	3O(1)	0,228(2)
Nb(2)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,208	(Nb, Sn)(2)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,2095
$\Delta\text{Nb}(2)\text{O}_6$	$67 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(\text{Nb}, \text{Sn})(2)\text{O}_6$	$78 \cdot 10^{-4}$
Nb(3)–6O(1)	0,192(2)	(Nb, Sn)(3)–6O(1)	0,184(2)
Nb(3)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,192	(Nb, Sn)(3)– $\text{O}_{\text{сеп}}$	0,184
$\Delta\text{Nb}(3)\text{O}_6$	0	$\Delta(\text{Nb}, \text{Sn})(3)\text{O}_6$	0

Примітка. Ступінь деформації полієдрів MeO_n у кристалічній структурі $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ й $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ розраховували за формулою: $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$, де R_i – відстань $\text{Me}-\text{O}$; \bar{R} – середня відстань $\text{Me}-\text{O}$; n – координаційне число [9].

*Міжблочна відстань (O_2 – атом кисню октаєдрів $\text{Nb}(1)\text{O}_6$ або $(\text{Nb}, \text{Sn})(1)\text{O}_6$ із сусіднього перовськітоподібного блока).

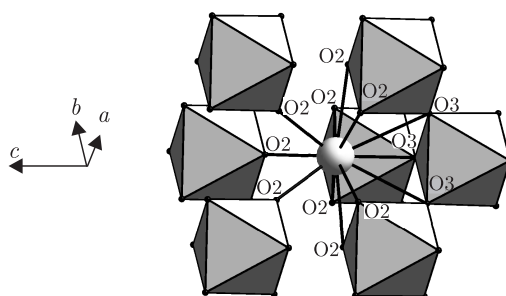


Рис. 3. Будова міжблочної границі в шаруватій перовськітоподібній структурі $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ у вигляді октаедрів NbO_6 та атомів $(\text{Ba}, \text{K})(2)$ (сірий кружок)

нішньоблочними октаедрами сусідніх перовськітоподібних блоків у ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ й $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ є відсутніми. “Зшивання” блоків здійснюється за допомогою шару кубооктаедрів $\text{A}(2)\text{O}_{12}$, який їх з’єднує через зв’язки $-\text{O}-\text{A}(2)-\text{O}-$. Таке розташування кубооктаедра $\text{A}(2)\text{O}_{12}$ обумовлює його найбільшу ступінь деформації серед усіх поліедрів ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ й $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$.

У ШПС сполук $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ й $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ ($\text{A}_6\text{B}_5\text{O}_{18}$) у зовнішньоблочному поліедри $\text{A}(2)\text{O}_{12}$ із 12 атомів оксигену дев’ять (шість $\text{O}(2)$ і три $\text{O}(3)$) належать до того самого блока, що й атоми $\text{A}(2)$, а три атоми оксигену $\text{O}(2)$ — до сусіднього (див. рис. 3). Координаційним поліедром внутрішньоблочних атомів $\text{A}(1)$ й $\text{A}(3)$ також є деформований кубооктаедр AO_{12} . Розподіл атомів барію та калію по позиціях типу A у ШПС $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ ($\text{A}_6\text{B}_5\text{O}_{18}$) має повністю невпорядкований статистичний характер.

Розподіл атомів Nb й Sn у ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ є досить високовпорядкованим з істотно переважною локалізацією 80% атомів Sn у центрі перовськітоподібного блока (див. табл. 1). Аналіз даних цієї роботи та даних статей [7, 10, 11] про розподіл катіонів типу B у перовськітоподібних блоках п’ятишарових сполук $\text{A}_6^{\text{II}}\text{Nb}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$ ($\text{A}^{\text{II}} - \text{Ba}, \text{Sr}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ti}, \text{Sn}$) дозволив виявити існування певної закономірності в характері локалізації катіонів B^{4+} і Nb^{5+} в октаедричних позиціях їх ШПС. У ШПС сполук $\text{A}_6^{\text{II}}\text{Nb}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$ ($\text{A}^{\text{II}} - \text{Sr}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ti}, \text{Sn}$) та $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$ чотиризарядні катіони B^{4+} майже повністю локалізовані в центральних (найбільша частка) та проміжних позиціях блока, а положення на границях блока більш ніж на 90% заповнені п’ятизарядними катіонами Nb^{5+} . У ШПС $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ катіони Sn^{4+} упорядковано розташовані лише в центрі перовськітоподібного блока. Аналогічний характер локалізації чотирьох та п’ятизарядних катіонів має місце і в титаноніобатах $\text{Ba}_{6-x}\text{La}_x\text{Nb}_{4-x}\text{Ti}_{1+x}\text{O}_{18}$ [12]. Найбільш вірогідними причинами такого розподілу катіонів B^{4+} і Nb^{5+} у перовськітоподібних блоках є, очевидно, особливості їх електронної будови та необхідність зарядового балансу на границях блока.

Центральні октаедри перовськітоподібних блоків $(\text{Nb}, \text{Sn})(3)\text{O}_6$ та $\text{Nb}(3)\text{O}_6$ у ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ й $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ є ідеальними (їх $\Delta = 0$), у той час як для октаедрів $(\text{Nb}, \text{Sn})(1)\text{O}_6$, $\text{Nb}(1)\text{O}_6$, $(\text{Nb}, \text{Sn})(2)\text{O}_6$ та $\text{Nb}(2)\text{O}_6$ характерні досить значні різниця у довжинах зв’язків $\text{Me}-\text{O}$ (0,025–0,045 нм) та величина Δ ($35-120 \cdot 10^{-4}$) (див. табл. 2). Слід відзначити, що незначна ступінь деформації внутрішньоблочних октаедрів VO_6 характерна для більшості сімейств шаруватих перовськітоподібних оксидних сполук. Найбільш деформованими в ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ є зовнішньоблочні октаедри $(\text{Nb}, \text{Sn})(1)\text{O}_6$, а в ШПС $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ — октаедри $\text{Nb}(2)\text{O}_6$ проміжного шару.

Зіставлення отриманих нами даних про ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ з аналогічними даними для $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ [10] дало змогу виявити деякі особливості впливу розміру катіона лужноземельного металу A^{2+} на будову ШПС п'ятишарових сполук типу $\text{A}_6^{\text{II}}\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$.

Порівняння значень ступенів деформації октаедрів MeO_6 у ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ (див. табл. 2) та $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ [10] показало, що при зменшенні радіуса лужноземельного металу в кілька разів збільшуються ступені деформації октаедрів $\text{Me}(1)\text{O}_6$ зовнішньоблочного шару та октаедрів $\text{Me}(2)\text{O}_6$ проміжного шару перовськітоподібного блока.

Аналіз величин довжин зв'язків $\text{A}^{\text{II}}-\text{O}$ і ступенів деформації зовнішньоблочних поліедрів $\text{A}^{\text{II}}\text{O}_{12}$ у ШПС $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ (див. табл. 2) та $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ [10] показав, що зменшення розміру катіона лужноземельного металу A^{2+} супроводжується зменшенням середніх відстаней $\text{A}^{\text{II}}-\text{O}$, але призводить до збільшення ступеня деформації цих поліедрів та відповідно зростання напруженості на міжблочній границі. Це буде дестабілізувати шарувату структуру сполук типу $\text{A}_6^{\text{II}}\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ і, очевидно, саме цей фактор (поряд із зростанням ступеня деформації зовнішньоблочних октаедрів $(\text{Nb}, \text{Sn})(1)\text{O}_6$) обумовлює відсутність Са-вмісних сполук із ШПС складу $\text{Ca}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$.

Таким чином, нами синтезовано два нових п'ятишарових представника сімейства шаруватих сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ складу $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ й $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}$, методом рентгенівської дифракції визначено їх кристалічну структуру та встановлено взаємозв'язки склад — особливості будови для п'ятишарових сполук типу $\text{A}_6^{\text{II}}\text{Nb}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$ ($\text{A}^{\text{II}} - \text{Ba}, \text{Sr}; \text{B}^{\text{IV}} - \text{Ti}, \text{Sn}$), а також з'ясовано фактори, які сприяють руйнації ШПС для Са-вмісних сполук $\text{Ca}_6\text{Nb}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$.

1. *Lichtenberg F., Herrnberge A., Wiedenmann K.* Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, $\text{A}^{\text{I}}\text{A}_{k-1}\text{B}_k\text{O}_{3k+1}$ and $\text{A}_m\text{B}_{m-1}\text{O}_{3m}$ // *Progr. Sol. State Chem.* – 2008. – **36**, No 4. – P. 253–387.
2. *Fang L., Zhang H., Yuan R., Dronskowski R.* Synthesis, characterization and dielectric properties of a new cation-deficient perovskite $\text{Ba}_4\text{La}_2\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{18}$ // *J. Mat. Sci.* – 2004. – **39**, No 23. – P. 7093–7095.
3. *Fang L., Chen L., Zhang H. et al.* Microwave dielectric properties of $\text{Ba}_{5+n}\text{Ti}_n\text{Nb}_4\text{O}_{15+3n}$ ceramics // *J. Mat. Sci.: Mater. Electron.* – 2005. – **16**, No 3. – P. 149–151.
4. *Zhang H., Fang L., Su H.* Microwave dielectric properties of a new $\text{A}_6\text{B}_5\text{O}_{18}$ -type cation deficient perovskites: $\text{Sr}_5\text{LaTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{18}$ // *Ibid.* – 2009. – **20**, No 8. – P. 741–744.
5. *Fang L., Zhang H., Chen L. et al.* Preparation and characterization of new dielectric ceramics $\text{Ba}_5\text{LnTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{18}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) // *Ibid.* – 2005. – **16**, No 1. – P. 43–46.
6. *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.
7. *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.
8. *Абакумов А. М., Антипов Е. В., Ковба Л. М. и др.* Сложные оксиды со структурами когерентного срастания // *Успехи химии.* – 1995. – **64**, № 8. – С. 769–780.
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. *Тітов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я., Полубінський В. В.* Синтез та кристалічна структура $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$ ($\text{B}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) // *Materialy VIII Mezinar. vedecko-prakticka conf. “Dny vedy-2012”.* – Praha, 2012. – Dil 77 “Chemie a chemicka technologie”. – P. 59–62.
11. *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 and Compounds.* – 1997. – **255**, No 1./2. – P. 243–247.
12. *Zhang H., Fang L., Dronskowski R. et al.* Some $\text{A}_6\text{B}_5\text{O}_{18}$ cation-deficient perovskites in the $\text{BaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ system // *J. Sol. State Chem.* – 2004. – **177**, No 11. – P. 4007–4012.

Ю. А. Титов, Н. Н. Белявина, В. Я. Маркив,
член-корреспондент НАН Украины **Н. С. Слободяник, В. В. Полубинский,**
В. В. Чумак

Синтез и кристаллическая структура $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ и $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$

Синтезированы соединения $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ и $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$, методом рентгеновской дифракции на порошках определены их слоистые перовскитоподобные структуры (СПС). Установлена принадлежность их СПС к структурному типу $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$. Параметры элементарных ячеек, нм: $a = 0,5661(1)$, $c = 4,186(1)$ ($\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$) и $a = 0,57840(7)$, $c = 4,2532(5)$ ($\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$); пространственная группа R-3m. Значения факторов недостоверности R_B составляют 0,073 ($\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$) и 0,079 ($\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$). Проанализированы особенности СПС $\text{A}_6^{\text{II}}\text{Nb}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$ (A^{II} – Ba, Sr; B^{IV} – Ti, Sn) и установлены взаимосвязи состав – строение СПС.

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

Synthesis and crystal structure of $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ and $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$

$\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ and $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ have been synthesized, and their crystal layer perovskite-like structures (LPS) are determined by X-ray powder diffraction. It is found that the LPS of $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ and $\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$ belong to the $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$ -type structure. The cell constants are: $a = 0.5661(1)$ nm, $c = 4.186(1)$ nm ($\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$), $a = 0.57840(7)$ nm, $c = 4.2532(5)$ nm ($\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$), and space group is R-3m. The final R_B value is equal to 0.073 ($\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$) and 0.079 ($\text{Ba}_5\text{KNb}_5\text{O}_{18}$). The peculiarities of LPS of $\text{A}_6^{\text{II}}\text{Nb}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_{18}$ (A^{II} = Ba, Sr; B^{IV} = Ti, Sn) are analyzed, and the correlations composition – constitution of LPS have been identified.