

Ю. О. Тітов<sup>1</sup>, Н. М. Білявина<sup>1</sup>,  
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник<sup>1</sup>,  
В. В. Полубінський<sup>1</sup>, В. В. Чумак<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

<sup>2</sup>Житомирський 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  $\text{SrZrO}_3$ ,  $T = 1670$  К) синтезовано п'ятишаровий ніобатоцирконат  $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$  та методом рентгенівської дифракції на порошку визначено його шарувату перовскітоподібну 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 перовскітоподібною 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  $\varepsilon$  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  $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15} + \text{SrZrO}_3$ . 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]. Індексуювання 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 індексування 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  $\text{SrO}_{12}$ . 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 <sup>2</sup>		2,59(3)		

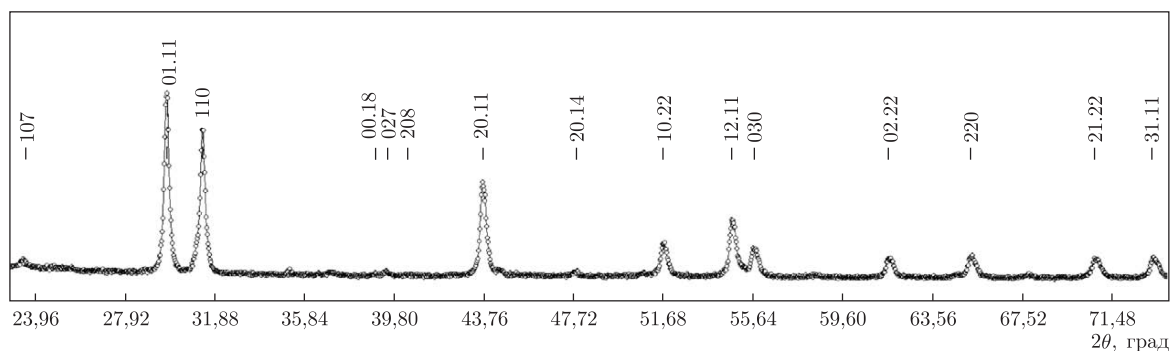


Рис. 1. Експериментальна (кружечки) та розрахована (суцільна лінія) дифрактограми  $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$  ( $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання)

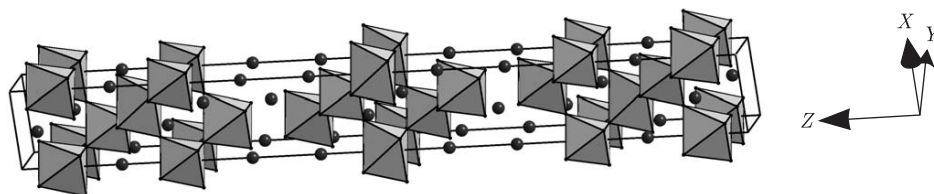


Рис. 2. Кристалічна структура  $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$  у вигляді октаєдрів  $(\text{Nb,Zr})\text{O}_6$  та атомів Sr

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 кубооктаєдра  $\text{Sr}(2)\text{O}_{12}$  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 полієдрів  $\text{MeO}_n$  ( $\Delta$ ) в кристалічній структурі  $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{ZrO}_{18}$

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

Примітка. Ступінь деформації октаєдрів  $\text{MeO}_n$  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 Me–O,  $\bar{R}$  – середня відстань Me–O,  $n$  – координаційне число) [9].

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

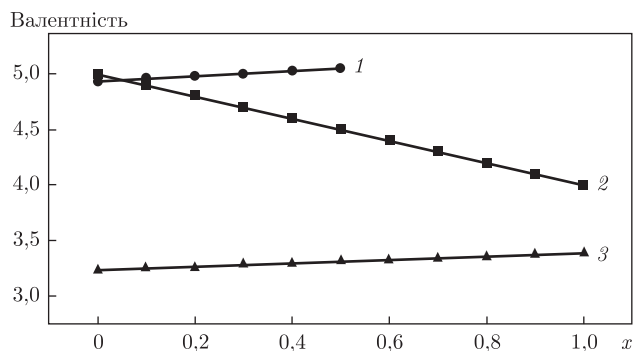


Рис. 3. Залежності середньої валентності атомів металів в октаедрах  $(\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_6$  (2) і розрахованих величин СЕВЗ атомів металів в октаедрах  $(\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_6$ , розташованих на межі блока (позиція 6с) (1) та в центрі блока (позиція 3 б) (3), від вмісту (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 6 с 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  $\text{V}^{4+}$  та  $\text{Nb}^{5+}$  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  $\text{V}^{4+}$  в центральних позиціях блоків, а катіонів  $\text{Nb}^{5+}$  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

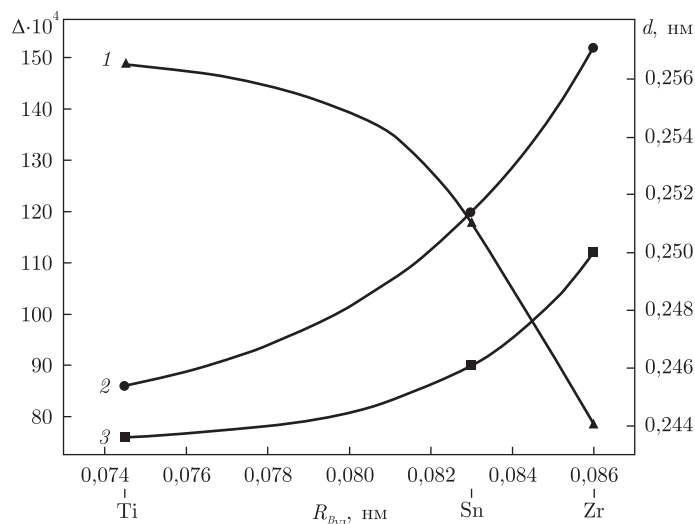


Рис. 4. Залежності довжин ( $d$ ) міжблочної відстані Sr–O (1) та ступенів деформації ( $\Delta$ ) зовнішньоблочних поліедрів  $(\text{Nb},\text{B})\text{O}_6$  (2) і  $\text{SrO}_{12}$  (3) від величини кристалічного іонного радіуса атома типу В в ШПС  $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{BO}_{18}$  ( $\text{B}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

підвищенням ступеня деформації зовнішньоблочних поліедрів  $(\text{Nb},\text{B})\text{O}_6$  і  $\text{SrO}_{12}$ , 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., Nakonechna 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) tetraniobate (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. Титов<sup>1</sup>, Н. Н. Белявина<sup>1</sup>,**  
 член-корреспондент НАН України **Н. С. Слободяник<sup>1</sup>, В. В. Полубинский<sup>1</sup>,**  
**В. В. Чумак<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

<sup>2</sup>Житомирський державний університет ім. Івана Франка

*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  $\text{SrZrO}_3$ ,  $T = 1670$  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 недостоверности  $R_B$  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. Titov<sup>1</sup>, N. M. Belyavina<sup>1</sup>,**  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanik<sup>1</sup>,**  
**V. V. Polybinskii<sup>1</sup>, V. V. Chumak<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Taras Shevchenko National University of Kiev

<sup>2</sup> Ivan Franko Zhytomyr State University

*E-mail:* tit@univ.kiev.ua

### **Crystal structure of layer niobatozirconate Sr<sub>6</sub>Nb<sub>4</sub>ZrO<sub>18</sub>**

*Five-layer niobatozirconate Sr<sub>6</sub>Nb<sub>4</sub>ZrO<sub>18</sub> has been synthesized by the ceramic technology (pre-synthesized reagents – four-layer Sr<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> + perovskite SrZrO<sub>3</sub>, 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 Sr<sub>6</sub>Nb<sub>4</sub>ZrO<sub>18</sub> belongs to the Ba<sub>6</sub>Nb<sub>4</sub>TiO<sub>18</sub>-type structure. The parameters of the elementary cell of Sr<sub>6</sub>Nb<sub>4</sub>ZrO<sub>18</sub>: a = 0.5687(1) nm, c = 4.146(1) nm, space group R-3m, the value of the reliability factor R<sub>B</sub> is equal to 0.055. The peculiarities of Sr<sub>6</sub>Nb<sub>4</sub>B<sup>IV</sup>O<sub>18</sub> (B<sup>IV</sup> = 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.