

УДК 546.311'43'42'654'882'883'82'83'814'68'723'63

Ю.О.Тітов^{1*}, М.С.Слободяник¹, В.В.Полубінський², В.В.Чумак³

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ШАРУВАТИХ СПОЛУК ТИПУ $A_nB_{n-1}O_{3n}$ В СИСТЕМАХ $A_4B_3O_{12}-A^*B^*O_3$

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

² Луцька філія ТзОВ Медичний коледж "Монада", вул. Домни Гордіюк, 6, Луцьк, 43026, Україна

³ Житомирський державний університет ім. Івана Франка, вул. Велика Бердичівська, 40, Житомир, 10002, Україна

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

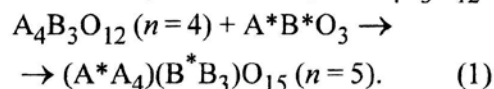
Проведено систематичне дослідження можливості одержання сполук сімейства $A_nB_{n-1}O_{3n}$ ($n = 5$) з шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) в 46 еквімолярних системах типу $A_4B_3O_{12} + A^*B^*O_3$, $A_4B_3O_{12} + A^{II}B^{IV}O_3$ та $A_4B_3O_{12} + A^{III}B^{III}O_3$ ($A = Ba, Sr, La, A^I = Na, K, A^{II} = Ba, Sr, A^{III} = La, B = Ti, Nb, Ta, B^{III} = Ga, Fe, Sc, In, B^{IV} = Sn, Zr, Ti, B^V = Nb, Ta$). Проаналізовані умови формування сполук типу $A_5B_4O_{15}$ з ШПС та визначено необхідні геометричні критерії їх утворення.

Ключові слова: сполуки типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$, шарувата перовськітоподібна структура, еквімолярні системи.

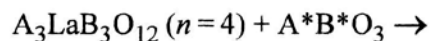
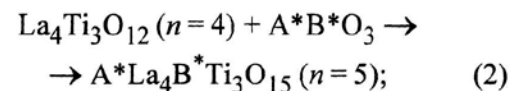
ВСТУП. Кераміка на основі чотиришарових представників сімейства сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ ($n = 5$) поєднує високі і стабільні значення діелектричної проникності, високу добротність, низький температурний коефіцієнт резонансної частоти та високі теплопровідність і міцність, що дозволяє віднести її до найбільш перспективних матеріалів сучасної мікрохвильової техніки [1–10]. Шарувата перовськітоподібна структура (ШПС) цих сполук складається з двовимірних блоків структури типу перовськіту товщиною в 4 шари, з'єднаних вершинами октаєдрів BO_6 , які розділені шаром вакантних октаєдрів $\square O_6$ [1]. Зв'язок між октаєдрами сусідніх блоків відсутній, а з'єднання блоків здійснюється за допомогою зміщених до країв блоку атомів типу А через зв'язки $-O-A-O-$. Кількість відомих сполук $A_5B_4O_{15}$ з ШПС і їх елементний склад дуже обмежені. Відомі представники цього типу сполук з $A = Ba, Sr, Ca, La, Nd, B = Ti, Nb, Ta$ [1–10] та обмежене число сполук типу $La_5B^{III}Ti_3O_{15}$ ($B^{III} = Ga, Fe, Sc,$

In) [2, 11, 12]. Систематичних досліджень можливості одержання Na-, K-, Sn-, Zr-вмісних сполук типу $A_5B_4O_{15}$ з чотиришаровою ШПС досі не проводилось, що не давало змоги визначити критерії їх утворення.

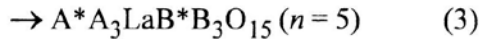
З кристалохімічної точки зору утворення чотиришарових сполук $A_5B_4O_{15}$ можна розглядати як "дорощування" перовськітом $A^*B^*O_3$ числа шарів октаєдрів BO_6 у тришаровому перовськітоподібному блоці сполуки $A_4B_3O_{12}$:



Мета даної роботи — встановлення можливості одержання сполук складу $(A^*A_4)(B^*B_3)O_{15}$ ($A = Ba, Sr, La, A^* = Na, K, Ba, Sr, La, B = Ti, Nb, Ta, B^* = Ga, Fe, Sc, In, Sn, Zr, Ti, Nb, Ta$) із чотиришаровою ШПС за схемами:



© Ю.О.Тітов, М.С.Слободяник, В.В.Полубінський, В.В.Чумак, 2017



та визначення факторів, які впливають на утворення чотиришарових сполук типу $A_5B_4O_{15}$.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Полікристалічні зразки систем $La_4Ti_3O_{12} - A^I B^V O_3$, $A^{II}_3LaB^V_3O_{12} + A^I B^V O_3$, $La_4Ti_3O_{12} + LaGaO_3$, $A^{II}_3LaB^V_3O_{12} - LaB^{III}O_3$ ($A^I = Na, K$, $A^{II} = Ba, Sr$, $B^{III} = Ga, Sc, In$, $B^V = Nb, Ta$) синтезували за керамічною технологією з попередньо одержаних прекурсорів. Прекурсори $A^{II}_3LaB^V_3O_{12}$ ($A^{II} = Ba, Sr$, $B^V = Nb, Ta$), $A^{II}B^{IV}O_3$ ($A^{II} = Ba, Sr$, $B^{IV} = Sn, Zr, Ti$) отримували термообробкою спільноосаджених гідроксикарбонатів (СОГК), $La_4Ti_3O_{12}$, $LaScO_3$, $LaInO_3$ — термообробкою спільноосаджених гідроксидів (СОГ), а прекурсори $A^I B^V O_3$ ($A^I = Na, K$, $B^V = Nb, Ta$) та $LaGaO_3$ — за керамічною технологією. Полікристалічні зразки систем $La_4Ti_3O_{12} + LaB^{III}O_3$ ($B^{III} = Sc, In, Fe$) одержані термообробкою СОГ, систем $La_4Ti_3O_{12} + A^{II}B^{IV}O_3$ ($A^{II} = Ba, Sr$, $B^{IV} = Sn, Zr$), $A^{II}_3LaB^V_3O_{12} + A^{II}B^{IV}O_3$ ($A^{II} = Ba, Sr$, $B^{IV} = Sn, Zr, Ti$, $B^V = Nb, Ta$) та $A^{II}_3LaB^V_3O_{12} + LaFeO_3$ ($A^{II} = Ba, Sr$, $B^V = Nb, Ta$) — термообробкою СОГК.

Рентгенівські дослідження полікристалічних зразків проведені на дифрактометрах ДРОН-3 та Shimadzu XRD-6000 (CuK_{α} -випромінювання, швидкість зйомки 1 град/хв). Результати цих досліджень послідовно термооброблених в інтервалі температур від 870 до 1670 К (крок 100 К, $\tau = 2$ год, з проміжними перетираннями після кожної стадії термообробки) механічних еквімолярних шихт прекурсорів та шихт спільноосаджених компонентів показали, що фазовий склад кінцевих продуктів термообробки визначається типом атомів A , A^* , B , B^* у вихідній системі $A_4B_3O_{12}$ ($n=4$) + $A^*B^*O_3$ (таблиця).

Обробка даних рентгенівського аналізу зразків послідовно термообробленої еквімолярної шихти сполук систем $La_4Ti_3O_{12} + A^I B^V O_3$ та $A^{II}_3LaB^V_3O_{12} + A^I B^V O_3$ ($A^I = Na, K$, $A^{II} = Ba, Sr$, $B^V = Nb, Ta$) виявила неможливість “дорощування” числа шарів октаєдрів у тришарових перовськітоподібних блоках ШПС $La_4Ti_3O_{12}$ і $A^{II}_3LaB^V_3O_{12}$ перовськітами, які

містять катіони лужних металів. Одержані зразки багатофазні, причому в системах з участю $La_4Ti_3O_{12}$ головною є фаза на основі титанату $La_2Ti_2O_7$, який є чотиришаровим представником іншого (загальний склад $A_nB_nO_{3n+2}$) сімейства сполук з ШПС, а в системах $A^{II}_3LaB^V_3O_{12} + A^I B^V O_3$ поряд з фазою на основі вихідної тришарової сполуки $A^{II}_3LaB^V_3O_{12}$ міститься, як правило, фаза зі структурою типа тетрагональної бронзи (ТБ) (таблиця).

Рентгенофазовий аналіз та індексування дифрактограм продуктів термообробки шихти СОГК із співвідношеннями $La : A^{II} : Ti : B^{IV} = 4 : 1 : 3 : 1$ (системи $La_4Ti_3O_{12} - A^{II}B^{IV}O_3$) та $La : A^{II} : B^{IV} : B^V = 1 : 4 : 1 : 3$ (системи $A^{II}_3LaB^V_3O_{12} - A^{II}B^{IV}O_3$, $A^{II} = Ba, Sr$, $B^{IV} = Sn, Zr$, $B^V = Nb, Ta$) показали відсутність утворення при $T \leq 1670$ К нових Sn-Zr-вмісних чотиришарових сполук із ШПС в цих системах (таблиця). У першому випадку формуються двофазні зразки, компонентами яких є фаза на основі чотиришарових титанатів із ШПС $A^{II}La_4Ti_4O_{15}$ та фаза зі структурою типу пірохлору на основі $La_2B^{IV}_2O_7$.

Стронційвмісні сполуки ($Sr_4LaB^{IV}B^V_3O_{15}$, $B^{IV} = Sn, Zr, Ti$, $B^V = Nb, Ta$) також не утворюються, натомість, у кінцевій реакційній суміші присутні декілька фаз, серед яких основною є фаза зі структурою тетрагональної бронзи (таблиця). На відміну від відомих чотиришарових барійвмісних сполук $Ba_4LaTiB^V_3O_{15}$ ($B^V = Nb, Ta$) [6] та $Ba_4NdTiNb_3O_{15}$ [10] термообробка шихти СОГК зразків валового складу $Ba_4LaB^{IV}B^V_3O_{15}$ ($B^{IV} = Sn, Zr$, $B^V = Nb, Ta$) при $T \leq 1670$ К приводить до утворення суміші фаз на основі чотиришарового $Ba_5B^V_4O_{15}$ та фази зі структурою тетрагональної бронзи.

Результати рентгенофазового аналізу та індексування дифрактограм продуктів термообробки еквімолярної суміші $La_4Ti_3O_{12} + LaGaO_3$ та шихт СОГ із співвідношенням $La : Ti : B^{III} = 5 : 3 : 1$ ($B^{III} = Sc, In, Fe$) показали утворення чотирьох індивідуальних сполук з чотиришаровою ШПС складу $La_5B^{III}Ti_3O_{15}$ ($B^{III} = Ga, Fe, Sc, In$) [2, 11, 12].

Незмінний фазовий склад еквімолярних сумішей $A^{II}_3LaB^V_3O_{12} + A^{III}B^{III}O_3$ ($A^{II} = Ba, Sr$, $A^{III} = La$, $B^{III} = Ga, Sc, In$, $B^V = Nb, Ta$) при послідовній термообробці в температурному ін-

Фазовий склад продуктів термообробки в системах $A_4B_3O_{12}-A^*B^*O_3$

Валовий склад	Фазовий склад
Системи $La_4Ti_3O_{12} + A^I B^V O_3$ ($A^I = Na, K, B^V = Nb, Ta$)	
$NaLa_4Ti_3NbO_{15}$	Фаза на основі $La_2Ti_2O_7$ + фаза на основі $La_4Ti_3O_{12}$ + фази
$NaLa_4Ti_3TaO_{15}$	Фаза на основі $La_2Ti_2O_7$ + фаза на основі $NaTaO_3$ + фази
$KLa_4Ti_3B^V O_{15}$	Фаза на основі $La_2Ti_2O_7$ + домішки фаз
Системи $La_4Ti_3O_{12} + A^{II} B^{IV} O_3$ ($A^{II} = Ba, Sr, B^{IV} = Sn, Zr$)	
$A^{II} La_4Ti_3B^{IV} O_{15}$	Фаза на основі $A^{II} La_4Ti_4O_{15}$ + фаза на основі $La_2B^{IV} O_7$
Системи $La_4Ti_3O_{12} + LaB^{III} O_3$ ($B^{III} = Sc, In, Fe, Ga$)	
$La_5B^{III} Ti_3O_{15}$	Індивідуальні сполуки $La_5B^{III} Ti_3O_{15}$ із ШПС [2, 11, 12]
Системи $A^{II} La_3B^V O_{12} + A^I B^V O_3$ ($A^I = Na, K, A^{II} = Ba, Sr, B^V = Nb, Ta$)	
$NaSr_3LaB^V O_{15}$	Фаза зі структурою ТБ + фаза на основі $Sr_3LaB^V O_{12}$ + домішки фаз
$KSr_3LaNb_4O_{15}$	Фаза на основі $Sr_3LaNb_3O_{12}$ + домішки фаз
$KSr_3LaTa_4O_{15}$	Фаза на основі $Sr_3LaTa_3O_{12}$ + фаза зі структурою ТБ + домішки фаз
$A^I Ba_3LaB^V O_{15}$	Фаза на основі $Ba_3LaB^V O_{12}$ + фаза зі структурою ТБ + домішки фаз
Системи $A^{II} La_3B^V O_{12} + A^{II} B^{IV} O_3$ ($A^{II} = Ba, Sr, B^{IV} = Ti, Sn, Zr, B^V = Nb, Ta$)	
$Sr_4LaTiNb_3O_{15}$	Фаза зі структурою ТБ + фаза на основі $LaNbO_4$
$Sr_4LaSnNb_3O_{15}$	Фаза зі структурою ТБ + фаза на основі $LaNbO_4$ + фаза на основі SnO_2
$Sr_4LaZrNb_3O_{15}$	Фаза зі структурою ТБ + фаза на основі $LaNbO_4$
$Sr_4LaTiTa_3O_{15}$	Фаза зі структурою ТБ + фаза на основі сполуки типу $A_n B_n O_{3n+2}$ з $n=4$
$Sr_4LaB^{IV} Ta_3O_{15}$ ($B^{IV} = Sn, Zr$)	Фаза зі структурою ТБ + фаза на основі $La_2B^{IV} O_7$
$Ba_4LaB^{IV} B^V O_{15}$ ($B^{IV} = Sn, Zr, B^V = Nb, Ta$)	Фаза на основі $Ba_3B^V O_{15}$ + фаза зі структурою ТБ
Системи $A^{II} La_3B^V O_{12} + A^{III} B^{III} O_3$ ($A^{II} = Ba, Sr, A^{III} = La, B^{III} = Ga, Fe, Sc, In, B^V = Nb, Ta$)	
$A^{II} La_2B^{III} B^V O_{15}$ ($B^{III} = Sc, In, Ga$)	Фаза на основі $A^{II} La_3B^V O_{12}$ + фаза на основі $LaB^{III} O_3$
$A^{II} La_2FeB^V O_{15}$	Фаза на основі $A^{II} Fe_{0.5} B^V O_{0.5} O_3$ + фаза на основі $LaB^V O_4$

Примітки. Фази наведено в порядку зменшення їх кількісного вмісту.

тервалі 870–1670 К свідчить про відсутність взаємодії між компонентами за цих умов. Основним компонентом ферумвмісних зразків після термообробки шихти СОГК із співвідношенням $A^{II} : La : B^V : Fe = 3:2:3:1$ ($A^{II} = Ba, Sr, B^V = Nb, Ta$) є фаза на основі перовськіту $A^{II} Fe_{0.5} B^V O_{0.5} O_3$ (таблиця).

Аналіз даних таблиці та робіт [1–12], де йдеться про решту відомих сполук типу $(A^*A_4)(B^*B_3)O_{15}$ з чотиришаровою ШПС ($A^{II} La_4Ti_4O_{15}$, $La_5B^{III} Ti_3O_{15}$, $Ba_4LaTiB^V O_{15}$, $Ba_4NdTiNb_3O_{15}$

($A^{II} = Ca, Sr, Ba, B^{III} = Cr, Al, B^V = Nb, Ta$)), дозволив встановити деякі умови „дорощування” числа шарів у перовськітоподібному блоці сполук $A_4B_3O_{12}$ ($n=4$) перовськітом $A^*B^*O_3$. Для їх визначення нами був застосований так званий геометричний підхід, який використовує порівняння розмірних характеристик фрагментів структур. Зокрема, необхідною умовою утворення чотиришарової ШПС сполук типу $(A^*A_4)(B^*B_3)O_{15}$ за рівнянням (1) є сорозмірність у площині XY перовськітоподіб-

ного блоку ШПС $A_4B_3O_{12}$ ($n=4$) з перовськітним блоком $A^*B^*O_3$. Її оцінка була проведена нами шляхом співставлення величин розрахункових значень періоду a недеформованої кубічної ґратки перовськіту $A^*B^*O_3$ та гіпотетичного періоду a^* недеформованого перовськітоподібного блоку $A_4B_3O_{12}$. Для розрахунку величин a_{ABO_3} і $a^*_{A_4B_3O_{12}}$ використано емпіричне рівняння:

$$a_{\text{ПС}} = 1.33R_{B_{\text{VI}}} + 0.60R_{A_{\text{VIII}}} + 0.236 \text{ нм} \quad [13]$$

($R_{B_{\text{VI}}}$ і $R_{A_{\text{VIII}}}$ — ефективні іонні радіуси катіонів B і A з координаційними числами 6 і 8 відповідно [14]), яке дозволяє розраховувати періоди кристалічної ґратки кубічного перовськіту з похибкою не більше 0.5 %.

Одержані результати показали, що інтервал сорозмірності ($|a^*_{A_4B_3O_{12}} - a_{ABO_3}|$) при „дорощуванні” перовськітами $A^*B^*O_3$ четвертого шару октаедрів B^*O_6 у перовськітоподібному блоці $A_4B_3O_{12}$ досить обмежений і суттєво залежить від хімічного складу сполук $A_4B_3O_{12}$ та $A^*B^*O_3$. У випадку однотипності атомів A і A^* або B і B^* (системи $La_4Ti_3O_{12} + LaB^{III}O_3$ або $La_4Ti_3O_{12} + A^{II}TiO_3$) він знаходиться у межах 0–0.026 нм, а у випадку різнотипності цих атомів (системи $Ba_3LaV_3O_{12} + BaTiO_3$ та $Ba_3NdNb_3O_{12} + BaTiO_3$) він набагато менший і не перевищує 0.0007 нм. Така суттєва (майже в 40 разів) різниця в інтервалах сорозмірності вказує на низьку здатність чотиришарової ШПС сполук типу $A_5B_4O_{15}$ до ізоморфних заміщень атомів.

Слід зауважити, що визначені геометричні умови є необхідними, але недостатніми для утворення чотиришарових сполук типу $(A^*A_4)(B^*B_3)O_{15}$. Зокрема, тільки їх впливом неможливо пояснити відсутність деяких шаруватих сполук у системах $A^{II}_3LaB^V_3O_{12} + A^VB^VO_3$ ($A^I = Na, K, A^{II} = Ba, Sr, B^V = Nb, Ta$) та $La_4Ti_3O_{12} + NaB^VO_3$ ($B^V = Nb, Ta$). Відносна різниця у розмірах катіонів Sr^{2+} і Na^+ (33%), Ba^{2+} і K^+ (1.7%) та La^{3+} і Na^+ (2%) досить незначна, тому причиною відсутності таких Na - та K -вмісних чотиришарових сполук (таблиця) є, вірогідно, фактори, які викликані будовою електронних оболонок йонів, зокрема бі-

льша йонність зв'язку $Na(K)-O$ та менший заряд катіонів лужних металів.

ВИСНОВКИ. Таким чином, результати досліджень фазових співвідношень у 46 еквімолярних системах типу тришаровий $A_4B_3O_{12}$ + перовськіт $A^*B^*O_3$ ($A = Ba, Sr, La, A' = Na, K, Ba, Sr, La, B = Ti, Nb, Ta, B^* = Ga, Fe, Sc, In, Ti, Sn, Zr, Nb, Ta$) та їх співставлення з даними про існування відомих сполук типу $(A^*A_4)(B^*B_3)O_{15}$ дозволили визначити необхідні геометричні критерії утворення сполук типу $A_5B_4O_{15}$ із чотиришаровою ШПС шляхом „дорощування” перовськітом $A^*B^*O_3$ числа шарів октаедрів BO_6 в перовськітоподібному блоці сполуки типу $A_4B_3O_{12}$.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $A_nB_{n-1}O_{3n}$ В СИСТЕМАХ $A_4B_3O_{12}-A^*B^*O_3$

Ю.А.Титов^{1*}, Н.С.Слободяник¹, В.В.Полубинский², В.В.Чумак³

¹ Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

² Луцкий филиал ТзОВ Медицинский колледж „Монада”, ул. Домны Гордиюк, 6, Луцк, 43026, Украина

³ Житомирский государственный университет им. Ивана Франко, ул. Большая Бердычевская, 40, Житомир, 10002, Украина

* e-mail: tut@univ.kiev.ua

Проведено систематическое исследование возможности получения соединений семейства $A_nB_{n-1}O_{3n}$ ($n=5$) со слоистой перовскитоподобной структурой (СПС) в 46 эквивалентных системах типа $A_4B_3O_{12} + A^I B^V O_3$, $A_4B_3O_{12} + A^{II} B^{IV} O_3$, $A_4B_3O_{12} + A^{III} B^{III} O_3$ ($A = Ba, Sr, La, A' = Na, K, A^{II} = Ba, Sr, A^{III} = La, B = Ti, Nb, Ta, B^{III} = Ga, Fe, Sc, In, B^{IV} = Sn, Zr, Ti, B^V = Nb, Ta$). Проанализированы условия формирования соединений типа $A_5B_4O_{15}$ с СПС и определены необходимые геометрические критерии их образования.

К л ю ч е в ы е с л о в а: соединения типа $A_nB_{n-1}O_{3n}$, слоистая перовскитоподобная структура, эквивалентные системы.

THE PECULIARITIES OF FORMATION OF $A_nB_{n-1}O_{3n}$ TYPE LAYERED COMPOUNDS IN THE $A_4B_3O_{12}-A^*B^*O_3$ SYSTEMS

Y.A.Titov^{1*}, M.S.Slobodyanik¹, V.V.Polybinskii², V.V.Chumak³

¹ Taras Shevchenko National University of Kiev, 64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

² Lutsk branch of limited liability company Medical college "Monada", 6 Domny Gordiuk Str., Lutsk, 43026, Ukraine

³ Ivan Franko State University of Zhytomyr, 40 Velyka Berdychivska Str., Zhytomyr, 10008, Ukraine

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

Systematic investigation possibility of obtaining of $A_nB_{n-1}O_{3n}$ ($n=5$) type compounds with layered perovskite-like structure (LPS) in 46 equimolar systems of $A_4B_3O_{12} + A^{III}B^{III}O_3$ ($A = Ba, Sr, La, A^I = Na, K, A^{II} = Ba, Sr, A^{III} = La, B = Ti, Nb, Ta, B^{III} = Ga, Fe, Sc, In, B^{IV} = Sn, Zr, Ti, B^V = Nb, Ta$) type has been realized. The conditions of formation of $A_5B_4O_{15}$ -type compounds with LPS have been analyzed and necessary geometrical criteria of their buildup have been established.

Key words: compounds $A_nB_{n-1}O_{3n}$ – type, layered perovskite-like structure, equimolar systems.

ЛІТЕРАТУРА

- Lichtenberg F., Herrnerge 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 $A_mB_{m-1}O_{3m}$ // *Progr. Sol. St. Chem.* -2008. -**36**, № 4. -P. 253–387.
- Kuang X., Allix M.M.B., Claridge J.B. et al. Crystal structure, microwave dielectric properties of B-cation deficient hexagonal perovskites $La_5M_xTi_{4-x}O_{15}$ ($x = 0.5, 1; M = Zn, Mg, Ga, Al$) // *J. Materials Chem.* -2006. -**16**. -P. 1038–1045.
- Fang L., Zhang H., Huang T.H. et al. Preparation, structure and dielectric properties of $Ba_4LaM-Nb_3O_{15}$ ($M = Ti, Sn$) ceramics // *Materials Res. Bull.* -2004. -**39**. -P. 1649–1654.
- Jawahar I.N., Santha N.I., Sebastian M.T., Mohanan P. Microwave dielectric properties of $MO-La_2O_3-TiO_2$ ($M = Ca, Sr, Ba$) ceramics // *J. Materials Res.* -2002. -**17**. -P. 3084–3089.
- Fang L., Men S.S., Zhang H. et al. Structural and microwave dielectric properties of $Ba_{5-x}La_xTi_xNb_{4-x}O_{15}$ ceramics // *J. Electroceramics.* -2008. -**21**. -P. 137–140.
- Gui D., Zhang H., Fang L., Xue L. Microwave dielectric properties of $Ba_4LaTiNb_{3-x}Ta_xO_{15}$ // *J. Materials Sci: Materials in Electronics.* -2008. -**19**. -P. 543–546.
- Sebastian M.T. Dielectric Materials for Wireless

Communication. –Oxford: Elsevier, 2008.

- Jawahar I.N., Mahanan P., Sebastian M.T. $A_5B_4O_{15}$ ($A = Ba, Sr, Mg, Ca, Zn; B = Nb, Ta$) microwave dielectric ceramics // *Materials Lett.* -2003. -**57**. -P. 4043–4048.
- Camba S., Petzelt J., Buixaderas E. et al. High frequency dielectric properties of $A_5B_4O_{15}$ microwave ceramics // *J. Appl. Phys.* -2001. -**89**. -P. 3900–3906.
- Fang L., Diao C.L., Zhang H. et al. Preparation and characterization of two new dielectric ceramics $Ba_4NdTiNb_3O_{15}$ and $Ba_3Nd_2Ti_2Nb_2O_{15}$ // *J. Materials Sci.: Materials in Electronics.* -2004. -**15**. -P. 803–805.
- Тітов Ю.О., Білявина Н.М., Марків В.Я. та ін. Синтез і кристалічна структура $La_5Ti_3ScO_{15}$ // *Доп. НАН України.* -2012. -№ 1. -С. 151–157.
- Тітов Ю.О., Білявина Н.М., Марків В.Я. та ін. Кристалічна структура шаруватих перовськітів $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$ // Там же. -2013. -№ 5. -С. 160–166.
- Armstrong R.A., Newnham R.E. Bismuth titanate solid solution // *Materials Res. Bull.* -1972. -**7**. -P. 1025–1034.
- Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halogenides // *Acta Crystallogr.* -1976. -**A32**. -P. 751–767.

REFERENCES

- Lichtenberg F., Herrnerge 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 $A_mB_{m-1}O_{3m}$. *Progr. Sol. St. Chem.* 2008. **36** (4): 253.
- Kuang X., Allix M.M.B., Claridge J.B., Niu H.J., Rosseinsky M.J., Ibberson R.M., Iddles D.M. Crystal structure, microwave dielectric properties of B-cation deficient hexagonal perovskites $La_5M_xTi_{4-x}O_{15}$ ($x = 0.5, 1; M = Zn, Mg, Ga, Al$). *J. Materials Chem.* 2006. **16**: 1038.
- Fang L., Zhang H., Huang T.H., Yuan R.Z., Dronskowski R. Preparation, structure and dielectric properties of $Ba_4LaMNb_3O_{15}$ ($M = Ti, Sn$) ceramics. *Materials Res. Bull.* 2004. **39**: 1649.
- Jawahar I.N., Santha N.I., Sebastian M.T., Mohanan P. Microwave dielectric properties of $MO-La_2O_3-TiO_2$ ($M = Ca, Sr, Ba$) ceramics. *J. Materials Res.* 2002. **17**: 3084.
- 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. *J. Electroceramics.* 2008. **21**: 137.
- Gui D., Zhang H., Fang L., Xue L. Microwave di-

- electric properties of $Ba_4LaTiNb_{3-x}Ta_xO_{15}$. *J. Materials Sci.: Materials in Electronics*. 2008. **19**: 543.
7. Sebastian M.T. *Dielectric Materials for Wireless Communication*. (Oxford: Elsevier, 2008).
 8. Jawahar I.N., Mahanan P., Sebastian M.T. $A_5B_4O_{15}$ (A = Ba, Sr, Mg, Ca, Zn; B = Nb, Ta) microwave dielectric ceramics. *Materials Lett*. 2003. **57**: 4043.
 9. Camba S., Petzelt J., Buixaderas E., Haubrich D., Vaneek P., Kuzel P., Jawahar I.N., Sebastian M.T., Mohanan P. High frequency dielectric properties of $A_5B_4O_{15}$ microwave ceramics. *J. Appl. Phys*. 2001. **89**: 3900.
 10. Fang L., Diao C.L., Zhang H., Yuan R.Z., Dronskowski R., Lui H.X. Preparation and characterization of two new dielectric ceramics $Ba_4NdTiNb_3O_{15}$ and $Ba_3Nd_2Ti_2Nb_2O_{15}$. *J. Materials Sci.: Materials in Electronics*. 2004. **15**: 803.
 11. Titov Y.A., Belyavina N.M., Markiv V.Ya., Slobodyanik M.S., Polybinskii V.V., Rogkov M.V. Synthesis and crystal structure of $La_5Ti_3ScO_{15}$. *Dopov. NAN Ukraine*. 2012. (1): 151. [in Ukrainian].
 12. Titov Y.A., Belyavina N.M., Markiv V.Ya., Slobodyanik M.S., Polybinskii V.V. Crystal structure of layer perovskites $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$. *Dopov. NAN Ukraine*. 2013. (5): 160. [in Ukrainian].
 13. Armstrong R.A., Newnham R.E. Bismuth titanate solid solution. *Materials Res. Bull*. 1972. **7**: 1025.
 14. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr*. 1976. **A32**: 751.

Надійшла 18.10.2016