

Ю. О. Тітов, член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник,
В. В. Чумак

Взаємозв'язок особливостей будови та меж існування п'ятишарових сполук і фаз типу $A_5B_5O_{17}$

The rated (a model of ideal layer perovskite-like structures) and experimental values of the periods of elementary cells of five-layer phases $CaLn_{4-x}Ln_xTi_5O_{17}$, $SrLn_{4-x}Ln_xTi_5O_{17}$, $Ln_{5-x}Ln_xTi_4FeO_{17}$ ($Ln=La, Pr, Nd, Ln^I=Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$) are analyzed. The interrelations between the peculiarities of a deformation of their crystal structure and the boundaries of morphotropic transitions of five-layer compounds and phases of the $A_5B_5O_{17}$ type are established.

Наявність у сполук родини $A_nB_nO_{3n+2}$ ($A=La-Nd, Ca, Sr, Pb, Na, B=Ti, Nb, Ta, Fe, Ga, Cr, Al$) із шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) широкого спектру сегнето-, п'єзоелектричних, оптичних та каталітичних властивостей викликає підвищений інтерес до представників цієї родини та обумовлює перспективність їх практичного використання [1, 2].

З кристалографічної точки зору сполуки типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з ШПС є похідними від сполук ABO_3 із структурою перовскіту. Їх генезис можна представити як розсікання вихідної перовскітної решітки площинами (011), зсув сусідніх перовскітоподібних блоків $[(A_nB_nO_{3n})^{4+}]_{\infty}$ вздовж осі X на половину ребра перовскітового кубу з введенням між ними додаткового шару з атомів кисню $[(O_2)^{4-}]_{\infty}$. З'єднання сусідніх перовскітоподібних блоків здійснюється за допомогою зміщених до країв блоку атомів типу A через зв'язки $-O-A-O-$ [3, 4].

Проведений у роботі [5] аналіз характеру і ступеня деформації сполук типу $A_nTi_nO_{3n+2}$ ($n = 4-6$) дав підстави для висунення гіпотези про існування зв'язку між особливостями деформації ШПС цих сполук та границями їх морфотропних переходів. Однак вищезазначена гіпотеза потребує підтвердження, оскільки обмежене число відомих на той момент індивідуальних сполук типу $A_nTi_nO_{3n+2}$ (зокрема, лише два морфотропних ряди п'ятишарових титанатів $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$, кожен з яких складався тільки із трьох сполук ($A^{II}=Ca, Sr, Ln=La, Pr, Nd$)) було недостатнім для проведення коректної статистичної обробки.

Мета даної роботи — визначення характеру і оцінка ступеня деформації ШПС у представників родини сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$, а також пошук кореляцій між параметрами деформації їх кристалічної структури і місцезоташуванням границі морфотропного переходу на основі достатньо достовірного масиву даних.

Для розв'язання поставленого завдання була використана запропонована нами методика теоретичного розрахунку періодів і об'ємів елементарних ґраток гіпотетичної недеформованої ШПС сполук та твердих розчинів загального складу $A_5B_5O_{17}$ виходячи із розмірів катіонів типів A і B . Вона базується на моделі ідеалізованої ШПС сполук $A_nB_nO_{3n+2}$, яка одержується розрізанням недеформованої ґратки кубічного перовскіту, а також на допущенні про рівність об'ємів елементарних комірок ідеалізованої і реальної (деформованої) ШПС сполук $A_nB_nO_{3n+2}$.

У використаній моделі період елементарної комірки кубічного перовскіту ($a_{\text{ПС}}$) і періоди ромбічної установки ідеалізованої ШПС (a^* , b^* , c^*) взаємозв'язані співвідношеннями:

$$a^* = 2a_{\text{ПС}}; \quad b^* = na_{\text{ПС}}\sqrt{2} + 2K; \quad c^* = a_{\text{ПС}}\sqrt{2},$$

тут n — число шарів октаедрів BO_6 у перовскітоподібному блоці (для п'ятишарових сполук рівне 5; K — відстань між двома сусідніми перовскітоподібними блоками, що дорівнює $2/5a_{\text{ПС}}\sqrt{2}$), а величина об'єму елементарної комірки ідеальної ШПС $A_nB_nO_{3n+2}(V^*)$ —

$$V^* = a_{\text{ПС}}^3(4n + 3,2).$$

Для розрахунку величини $a_{\text{ПС}}$ найбільш прийнятним є емпіричне рівняння [6]:

$$a_{\text{ПС}} = 1,33R_{\text{BVI}} + 0,60R_{\text{AVIII}} + 0,236 \text{ нм},$$

де R_{BVI} і R_{AVIII} — ефективні іонні радіуси катіонів В і А з координаційними числами 6 і 8 відповідно [7].

Перевірка запропонованої методики показала достатньо хороший збіг розрахункових (V^*) і експериментальних (V) величин об'ємів елементарних комірок (ромбічна установка) для всіх відомих сполук і фаз типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з ШПС з $n \geq 4$. Зокрема, максимальне відносне відхилення об'ємів $(V - V^*)/V^*$ для відомих титанатів $A_n\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ не перевищує 0,5%. Збіг величин V^* і V свідчить про практичну рівність об'ємів ідеальної і реальної (деформованої) ШПС сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ і вказує на можливість використання даної методики для безекспериментального розрахунку об'ємів елементарних комірок як існуючих, так і прогнозованих гіпотетичних сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ із ШПС, а аналіз експериментальних (a , b , c) і ідеальних (a^* , b^* , v^*) величин періодів їх елементарних комірок надає можливість отримати відомості про характер і величину деформації ШПС сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$.

Необхідною умовою виконання поставленої мети є наявність достатньо довгих ізоморфних рядів представників сімейства $A_nB_nO_{3n+2}$ із близькими значеннями величин електронегативностей атомів в А- та в В-позиціях ШПС, що мінімізувало б вплив характеру хімічного зв'язку на величину деформації ШПС. Цій умові щонайкраще відповідають синтезовані нами [8–10] п'ятишарові перовскітоподібні фази складу $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ln}^{\text{I}}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$), які й були вибрані як об'єкти дослідження. Згідно з [8–10], їх слід розглядати як ряди твердих розчинів із ШПС, що неперервні в системах $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ln}^{\text{I}}=\text{Pr}, \text{Nd}$) та обмежені в системах $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ln}^{\text{I}}=\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$). Максимальний ступінь заміщення атомів Ln в обмежених твердих розчинах п'ятишарових титанатів $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ зменшується з ростом порядкового номера Ln і обернено пропорційний різниці у величинах кристалічних іонних радіусів Ln ($\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) і Ln^{I} ($\text{Sm}=\text{Yb}$) (табл. 1).

Дифрактограми сполук $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ та фаз $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ при $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ln}^{\text{I}}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ із ШПС індексуються у ромбічній, а у випадку $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ln}^{\text{I}}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ у моноклінній сингонії [8–10]. Оскільки виконання задач роботи вимагає проведення аналізу однотипних кристалографічних характеристик усіх об'єктів, а обидві установки сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ є взаємозв'язаними ($a_{\text{м}} = 2a_{\text{р}}, b_{\text{м}} = b_{\text{р}}/\sin \gamma, c_{\text{м}} = c_{\text{р}}$), то в даній роботі була використана єдина ромбічна установка всіх зразків.

Як видно з рис. 1, експериментальні періоди елементарних ромбічних комірок (a , b , c) фаз із ШПС в рядах твердих розчинів $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ монотонно зменшуються із зменшенням величини середнього іонного радіуса атомів А — позиції ШПС \bar{R}_{AVIII} , а математично-статистична обробка залежностей (a, b, c) = $f(\bar{R}_{\text{AVIII}})$ показала, що вони описуються рівняннями парної лінійної регресії (табл. 2).

Зіставлення експериментальних значень періодів елементарних ромбічних комірок шаруватих перовскітоподібних сполук $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) та фаз $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ із відповідними величинами, розрахованими за моделлю ідеалізованої ШПС (a^*, b^*, c^*), показало, що реальна структура цих об'єктів розширена в напрямі осей X і Z („довжина” і „ширина” перовскітоподібних блоків) і стиснута в напрямі довгої осі Y („товщина” перовскітоподібних блоків). Із зменшенням величини середнього іонного радіуса атомів А — позиції величина деформації реальної ШПС (значення $a - a^*, b - b^*, c - c^*$) у ізоморфних рядах цих твердих розчинів поступово знижується (див. рис. 1).

Зважаючи на близький характер хімічного зв'язку А—О в межах кожного досліджуваного ізоморфного ряду, можна достатньо обгрунтовано припустити, що основною причиною

Таблиця 1. Величини меж ізоморфного заміщення атомів РЗЕ у ШПС фаз $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$, $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$

Ln	Ln ^I	$\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ [8]	$\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ [9]	$\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ [10]
		X	X	X
La	Pr	$0 \leq X \leq 5$	$0 \leq X \leq 4$	$0 \leq X \leq 4$
	Nd	$0 \leq X \leq 5$	$0 \leq X \leq 4$	$0 \leq X \leq 4$
	Sm	$0 \leq X \leq 2,35$	$0 \leq X \leq 2,25$	$0 \leq X \leq 1,6$
	Gd	$0 \leq X \leq 1,5$	$0 \leq X \leq 1,2$	$0 \leq X \leq 0,9$
	Dy	$0 \leq X \leq 1,3$	$0 \leq X \leq 1,1$	$0 \leq X \leq 0,8$
Pr	Yb	$0 \leq X \leq 0,9$	$0 \leq X \leq 0,75$	$0 \leq X \leq 0,55$
	Nd	$0 \leq X \leq 5$	$0 \leq X \leq 4$	$0 \leq X \leq 4$
	Sm	$0 \leq X \leq 1,5$	$0 \leq X \leq 1,6$	$0 \leq X \leq 0,95$
	Gd	$0 \leq X \leq 1,2$	$0 \leq X \leq 0,94$	$0 \leq X \leq 0,55$
	Dy	$0 \leq X \leq 0,75$	$0 \leq X \leq 0,7$	$0 \leq X \leq 0,45$
Nd	Yb	$0 \leq X \leq 0,55$	$0 \leq X \leq 0,45$	$0 \leq X \leq 0,3$
	Sm	$0 \leq X \leq 1,1$	$0 \leq X \leq 0,75$	$0 \leq X \leq 0,45$
	Gd	$0 \leq X \leq 0,8$	$0 \leq X \leq 0,5$	$0 \leq X \leq 0,3$
	Dy	$0 \leq X \leq 0,55$	$0 \leq X \leq 0,5$	$0 \leq X \leq 0,25$
	Yb	$0 \leq X \leq 0,35$	$0 \leq X \leq 0,25$	$0 \leq X \leq 0,25$

Таблиця 2. Рівняння лінійної регресії залежностей експериментально визначених періодів елементарних ромбічних комірок шаруватих перовскітоподібних сполук $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) та фаз $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$, $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ і $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ із ШПС від величини середнього кристалічного іонного радіуса атомів А — позиції (\bar{R}_{AVIII})

Склад	Рівняння лінійної регресії для експериментально визначених періодів елементарних ромбічних комірок		
	a	b	c
$\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$	$0,401(8) + 2,93(6)x$	$2,74(4) + 3,2(3)x$	$0,307(6) + 1,89(5)x$
$\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	$0,439(9) + 2,63(7)x$	$2,81(8) + 2,6(7)x$	$0,296(4) + 1,97(3)x$
$\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	$0,402(6) + 2,88(5)x$	$3,14(5) + 0,5(3)x$	$0,267(4) + 2,17(3)x$

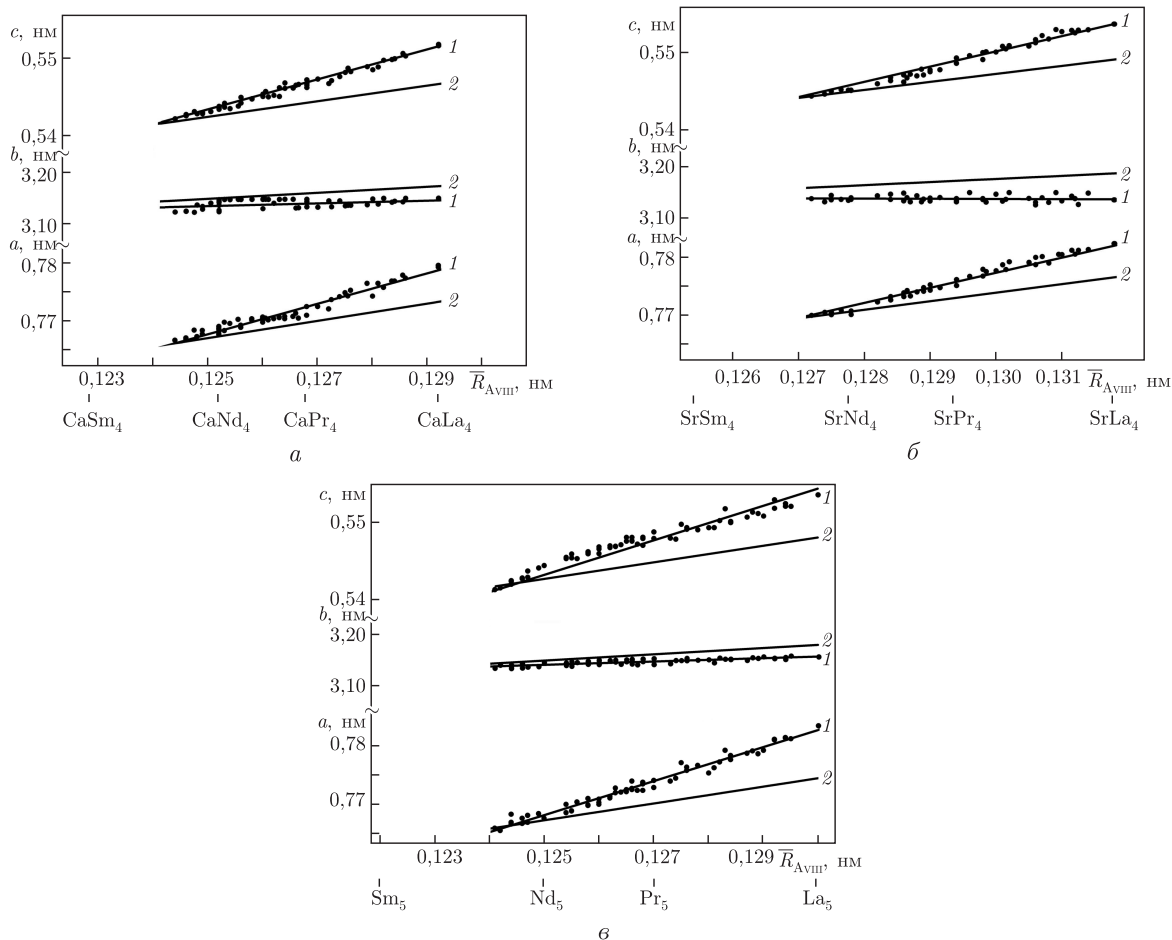


Рис. 1. Залежність періодів елементарних комірок (ромбічна установка) п'ятишарових сполук та фаз типу $A_5B_5O_{17}$ від величини середнього кристалічного іонного радіуса атомів А — позиції \bar{R}_{AVIII} : а — для $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$; б — для $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$; в — для $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ ($Ln=La, Pr, Nd, Ln^I=Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$); 1 — експериментальні дані, 2 — розрахункові дані для ідеальної ШПС

деформації реальної структури твердих розчинів $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$, $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ і $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ є розмірний фактор, а саме: невідповідність (замалий розмір) пустот ідеальної ШПС розмірам іонів Ln ($Ln=La-Nd$). Наслідком цього є деформація поліедрів AO_n і октаедрів BO_6 , а при зменшенні розмірів Ln і збільшенні вмісту малих за розмірами Ln^I ($Ln^I=Sm=Yb$) деформація реальної ШПС цих об'єктів відповідно зменшується.

В ізоморфних рядах фаз типу $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$, $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$, $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ деформація ШПС вздовж осей X і Z зникає при величинах середнього іонного радіуса атомів А — позиції (\bar{R}_{AVIII}) рівних 0,1241(4) нм, 0,1269(3) нм та 0,1245(3) нм відповідно (табл. 3, рис. 1). На жаль координати точок перетину прямих (b) = $f(x)$ і (b^*) = $f(x)$ можуть бути оцінені лише методом екстраполяції, тому достатньо точно визначення величини \bar{R}_{AVIII} , при якій зникає деформація ШПС вздовж осі Y, неможливе.

Зіставлення величин \bar{R}_{AVIII} в точках зникнення деформації ШПС вздовж осей X і Z із мінімально можливими величинами \bar{R}_{AVIII} в ізоморфних рядах шаруватих перовскіто-подібних фаз типу $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$, $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ та $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ показало їх практичне точне (у межах похибки визначення) збігу. Вищевстановлений факт дає підста-

Таблиця 3. Величини середнього іонного радіуса атомів А — позиції у точках зникнення деформації ШПС та мінімально можливі величини середнього іонного радіуса атомів А — позиції в ізоморфних рядах шаруватих перовскітоподібних фаз $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ і $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$, $\text{Ln}^{\text{I}}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$)

Ізоморфний ряд	Величина середнього іонного радіусу атомів А — позиції (\bar{R}_{AVIII} (нм)) у точці зникнення деформації ШПС вздовж осей X і Z	Мінімально можлива величина середнього іонного радіусу атомів А — позиції (\bar{R}_{AVIII} (нм)) [8–10]
$\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	0,1241(4)	0,1246(2)
$\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$	0,1269(3)	0,1274(2)
$\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$	0,1245(3)	0,1242(2)

ви для висновку, що утворення і існування п'ятишарових перовскітоподібних сполук і фаз типу $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ можливе лише при певній ($a > a^*$, $b < b^*$, $c > c^*$) деформації їх кристалічної структури, оскільки при її навіть частковому (вздовж лише частини осей) зникненні відбувається морфотропний перехід від ШПС до іншого типу структури.

Таким чином, результати аналізу розрахункових і експериментальних кристалографічних характеристик елементарних комірок численних п'ятишарових фаз ізоморфних рядів складу $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$, $\text{Ln}^{\text{I}}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) показали наявність деформації їх ШПС і дозволили достовірно встановити існування зв'язку між характером і величиною деформації кристалічної структури п'ятишарових сполук і фаз типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ та місцезоташуванням границі їх морфотропного переходу. Отримані результати пояснюють негативні результати неодноразових спроб синтезу п'ятишарових титанатів $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}}=\text{Ca}, \text{Sr}$, $\text{Ln}=\text{Sm}-\text{Lu}$) і представляють безсумнівний інтерес для вирішення завдань ціленаправленого пошуку і синтезу нових сполук і ізоморфнозаміщених фаз загального складу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$.

1. *Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K., Mannhart J.* Synthesis of perovskite-related layered $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2} = \text{ABO}_x$ type niobates and titanates and study of their structural, electric and magnetic properties // *Progr. in solid state chem.* – 2001. – **29**, No 1–2. – P. 1–70.
2. *Hwang D. W., Kim H. G., Kim J. et al.* Photocatalytic water – splitting over highly donor – doped (110) layered perovskites // *J. Catalysis.* – 2000. – **193**, No 1. – P. 40–48.
3. *Isupov V. A.* Crystal chemical aspects of the layered perovskite-like oxide ferroelectrics of the $\text{A}_n\text{M}_n\text{O}_{3n+2}$ type // *Ferroelectrics.* – 1999. – **220**, No 1–2. – P. 79–103.
4. *Ковба Л. М., Лыкова Л. Н., Герман М., Антипов Е. В.* Оксиды с перовскитоподобной структурой // *Журн. общ. химии.* – 1986. – **56**, № 5. – С. 1006–1014.
5. *Titov Y. A., Slobodyanik N. S., Chumak V. V.* Characteristics of the structure and crystallochemical criteria for the existence of compounds of the type $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ // *Theoret. and Experim. Chem.* – 2006. – **42**, No 2. – P. 102–105.
6. *Armstrong R. A., Newnham R. E.* Bismuth titanate solid solution // *Mat. Res. Bull.* – 1972. – **7**, No 10. – P. 1025–1034.
7. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halogenides // *Acta Crystallogr.* – 1976. – A32. – P. 751–767.
8. *Тітов Ю. О., Слободяник М. С., Чумак В. В.* Умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій перовскітоподібній структурі $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ // *Доп. НАН України.* – 2006. – № 11. – С. 163–167.
9. *Тітов Ю. О., Слободяник М. С., Чумак В. В.* Умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій перовскітоподібній структурі $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ // *Укр. хім. журн.* – 2006. – **72**, № 7. – С. 3–6.
10. *Тітов Ю. О., Слободяник М. С., Чумак В. В.* Ізовалентне заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій перовскітоподібній структурі $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ // *Вісн. Київ. нац. ун-ту. Сер. Хімія.* – 2006. – **43**. – С. 4–7.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 05.12.2006