УДК 546.42’654’631

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.В. Чумак

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ШАРУВАТИХ СКАНДАТІВ $(SrO)(LaScO_3)_n$ ІЗ СИСТЕМ СУМІСНООСАДЖЕНИХ ГІДРОКСИОКСАЛАТІВ ТА ЗАКРИСТАЛІЗОВАНИХ НІТРАТІВ

Визначено послідовності фазових перетворень при синтезі шаруватих скандатів $(SrO)(LaScO_3)_n$ із систем сумісноосаджених гідроксиоксалатів і закристалізованих нітратів. Показано, що формування кристалічної структури сполук типу $(SrO)(LaScO_3)_n$ відбувається лише за багатостадійним механізмом, який включає стадії утворення, розкладу та твердофазної взаємодії проміжних кристалічних продуктів.

Наявність у представників сімейства шаруватих перовскітоподібних сполук Рудлесдена–Попера (РП) загального складу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ (n — число шарів октаедрів BO_6 у перовскітоподібному

© Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.В. Чумак , 2008

блоці) широкого спектру цінних фізико-хімічних властивостей (зокрема, високотемпературної надпровідності, значного магнітоопору, сегнетоелектричних властивостей, каталітичної активності) [1—3] дозволяє віднести їх до перспективних матеріалів нової техніки.

Скандати складу $SrLaScO_4$ (n=1) та $SrLa_2Sc_2O_7$ (n=2) є одними із найменш досліджених представників сімейства шаруватих перовскітоподібних сполук РП. Авторами роботи [4] показано, що кераміка на основі зазначених сполук по чутливості та швидкодійності не поступається існуючим керамічним датчикам вологості. Для обох цих скандатів також встановлено наявність аномалій на температурних залежностях їх діелектричних характеристик, викликаних орторомбічною деформацією їх шаруватої перовскітоподібної структури (ШПС) [5, 6].

Єдиним способом синтезу, який досі використовувався для одержання шаруватих скандатів $SrLaScO_4$ та $SrLa_2Sc_2O_7$, є традиційна керамічна технологія синтезу [4—6], основними недоліками якої є висока енергоємність внаслідок необхідності застосування високих температур (T≥1620 К) і тривалого часу (декілька діб) термообробки механічної шихти та наявність домішок La_2O_3 у кінцевому продукті. Значно менш енергоємними є методи синтезу оксидних функціональних матеріалів, у яких використовується немеханічний спосіб одержання вихідної шихти, зокрема метод сумісного осадження компонентів або спільна кристалізація нітратів вихідних елементів. Проте дослідження механізмів утворення шаруватих скандатів $SrLaScO_4$ та $SrLa_2Sc_2O_7$ за будь-яким із вищенаведених способів їх синтезу до цього часу не проводилися.

Метою даної роботи було дослідження особливостей механізмів утворення одношарового $SrLaScO_4$ та двошарового $SrLa_2Sc_2O_7$ із систем сумісноосаджених гідроксиоксалатів (СОГО) та закристалізованих нітратів (ЗН).

В якості вихідних у роботі використані водні розчини нітратів стронцію, лантану та скандію марок х.ч. Сумісне осадження гідроксиоксалатів зазначених металів проводили за розробленою авторами методикою у метанольно-водному розчині аміаку, в який одночасно вводили водний розчин $H_2C_2O_4$ і суміш розчинів неорганічних солей вихідних компонентів із співвідношеннями Sr : La : Sc = 1:1:1 та 1:2:2. Вихідну шихту ЗН одержували шляхом упарювання (при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів нітратів стронцію, лантану та скандію і термообробки отриманого продукту на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів нітрогену.

Послідовність фазових перетворень при синтезі сполук $SrLaScO_4$ та $SrLa_2Sc_2O_7$ визначали, здійснюючи поступову (крок 100 К, τ=2 год) термообробку порошку шихти СОГО та запресованого порошку шихти ЗН, який на кожній стадії термообробки піддавався перешихтовці. Рентгенографічне дослідження одержаних таким чином зразків проводилося на дифрактометрі ДРОН-3 (CuK_α- випромінювання, Ni-фільтр).

Результати рентгенографічного дослідження послідовно термооброблених в інтервалі температур 870—1670 К зразків СОГО із співвідношенням Sr : La : Sc = 1:1:1 показали, що механізм утворення найпростішої одношарової ШПС $SrLaScO_4$ із шихти СОГО має досить складний характер. Первинним безкарбонатним продуктом прожарювання вказаної Sr-, La-, Sc-вмісної шихти СОГО є проміжна фаза із структурою кубічного перовскіту (ПС) (табл. 1), кількісний вміст якої поступово зростає зі збільшенням температури термообробки і досягає максимуму в зразках, прожарених при 1070 К (більше 90 %). Враховуючи співвідношення елементів у вихідній шихті, якісний і кількісний склад одержаних при 1070 К зразків, склад цієї проміжної фази можна виразити як $(La,Sr)_{1-x}ScO_{3-\delta}$. Відсутність на її дифрактограмах надструктурних відбиттів свідчить про статистичний розподіл атомів і вакансій у її дефектній перовскітній структурі, а також на відсутність закономірних деформацій скандій-кисневого каркасу. Наявність досить значної кількості дефектів по Шотткі обумовлює напруженість і термічну нестійкість дефектної перовскітної структури фази $(La,Sr)_{1-x}ScO_{3-\delta}$. Внаслідок цього при T>1070 К відбувається впорядкування дефектів з розбивкою структури ПС на розділені шарами SrO одношарові перовскітоподібні блоки і утворенням фази $SrLa_{1-x}ScO_{4-1.5x}$ з одношаровою ШПС, яка також містить вакансії. Послідовність утворення $SrLaScO_4$ з СОГО із співвідношенням Sr : La : Sc = 1:1:1 показана на схемі 1. Оціночна величина x у фазі $SrLa_{1-x}ScO_{4-1.5x}$, згідно з даними кількісного рентгенофазового аналізу, не перевищує 0.1.

Слід зазначити, що існування дефектних шаруватих фаз типу $SrLa_{1-x}ScO_{4-1.5x}$ досі не було відомо, хоча принципова можливість утворення та існування дефектів у одношаровій ШПС фаз РП типу $A^{II}LnBO_4$ була встановлена раніше, зокрема на прикладі індій- та залізовмісних фаз типу $Sr_{1+x}La_{1-x}InO_{4-\delta}$ ($0 \le x \le 0.2$) [7], $Sr_{1+x}La_{1-x}FeO_4$ ($0 \le x \le 0.3$) [8].

Таблиця 1

Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної термообробки шихти СОГО із співвідношеннями Sr : La : Sc = 1:1:1 та 1:2:2, періоди кристалічної гратки утворених фаз

$T_{термообр}$, К (τ = 2 год)	Фазовий склад * і періоди кристалічної гратки, Å	
	Sr : La : Sc = 1:1:1	Sr : La : Sc = 1:2:2
870	ПС (a=4.022(4)) + $SrCO_3$ + $La_2O_2CO_3$	ПС (a=4.029(3)) + $SrCO_3$ + $La_2O_2CO_3$
970	ПС (a=4.025(1)) + $SrCO_3$ + $La(OH)_3$**	ПС (a=4.025(3)) + $SrCO_3$ + $La(OH)_3$**
1070	ПС (a=4.033(5)) + домішки $SrCO_3$, $La(OH)_3$**	ПС (a=4.042(2)) + $La(OH)_3$**
1170	$SrLa_{1-x}ScO_{4-1.5x}$ (a=5.751(4), c=12.46(1)) + + домішка $La(OH)_3$**	ПС (a=4.050(3)) + домішка $La(OH)_3$** + сліди фази типу $SrLaScO_4$
1270	$SrLa_{1-x}ScO_{4-1.5x}$ (a=5.752(2), c=12.463(3)) + + сліди $La(OH)_3$**	ПС (a=4.050(2)) + домішка $La(OH)_3$** + сліди фази типу $SrLaScO_4$
1370	$SrLa_{1-x}ScO_{4-1.5x}$ (a=5.751(2), c=12.486(4)) + + сліди $La(OH)_3$**	ПС (a=4.067(4)) + фаза типу $SrLaScO_4$ (a=5.735(6), c=12.52(5)) + сліди $La(OH)_3$**
1470	$SrLa_{1-x}ScO_{4-1.5x}$ (a=5.749(1), c=12.470(4)) + + сліди $La(OH)_3$**	ПС (a=4.066(3)) + фаза типу $SrLaScO_4$ (a=5.739(7), c=12.47(5)) + сліди $La(OH)_3$**
1570	$SrLaScO_4$ (a=5.750(1), c=12.456(4))	Фаза типу $SrLa_2Sc_2O_7$ (a=5.776(2), b=5.736(2), c=20.53(1)) + ПС (a=4.076(1)) + фаза типу $SrLaScO_4$ (a=5.754(7), c=12.44(5))
1670	$SrLaScO_4$ (a=5.752(1), c=12.462(3))	Фаза типу $SrLa_2Sc_2O_7$ (a=5.773(2), b=5.733(3), c=20.52(1)) + домішки ПС (a=4.084(2)) і фази типу $SrLaScO_4$
1670 („ударна” термообробка СОГО)	$SrLaScO_4$ (a=5.751(2), c=12.468(4))	$SrLa_2Sc_2O_7$ (a=5.778(2), b=5.743(2), c=20.53(1))

* На першому місці вказана основна фаза, інші — в порядку зменшення їх вмісту; ** гідратований на повітрі La_2O_3.

$$\text{СОГО (Sr, La, Sc)} \xrightarrow{T < 970K} \text{ПС} + SrCO_3 + La_2O_2CO_3:$$

$$\text{ПС} + SrCO_3 + La_2O_2CO_3 \xrightarrow{870K < T < 1170K} \text{ПС + домішки } SrCO_3, La_2O_3:$$

$$\text{ПС + домішки } SrCO_3, La_2O_3 \xrightarrow{1070K < T < 1170K} SrLa_{1-x}ScO_{4-1.5x} + \text{сліди } La_2O_3:$$

$$SrLa_{1-x}ScO_{4-1.5x} + \text{сліди } La_2O_3 \xrightarrow{1470K < T < 1570K} SrLaScO_4.$$

Схема 1.

Підвищення температури термообробки двофазних ($SrLa_{1-x}ScO_{4-1.5x}$ + сліди $La(OH)_3$) зразків до 1470 К приводить до поступового зменшення вмісту домішки La_2O_3, а формування бездефектного одношарового $SrLaScO_4$ повністю завершується в інтервалі температур 1470<T<1570 К (табл. 1). З кристалохімічної точки зору природа цієї стадії полягає у заповненні атомами лантану та оксигену відповідно катіонних та аніонних вакансій у дефектній одношаровій ШПС шляхом твердофазної взаємодії $SrLa_{1-x}ScO_{4-1.5x}$ з слідовими кількостями непрореагованого La_2O_3.

Індексування дифрактограм зразків складу $SrLaScO_4$ і $SrLa_{1-x}ScO_{4-1.5x}$ проводилося нами згідно з даними [5, 6] в орторомбічній установці. Однак підтвердити знайдену в цих роботах слабку орторомбічну деформацію ($a/b \approx 1.002$) структури $SrLaScO_4$ нам не вдалося. Дифрактограми одержаних із шихти СОГО зразків складу як $SrLaScO_4$, так і $SrLa_{1-x}ScO_{4-1.5x}$ цілком задовільно індексуються у тетрагональній гратці.

У механізмі утворення двошарового $SrLa_2Sc_2O_7$ із СОГО із співвідношенням Sr : La : Sc = 1:2:2 можна виділити три основні стадії (табл. 1). На першій утворюється фаза $(La,Sr)_{1-x}ScO_{3-\delta}$ із структурою дефектного ПС. При T>1070 К відбуває-

$$\text{СОГО (Sr, La, Sc)} \xrightarrow{T < 970K} \text{ПС} + SrCO_3 + La_2O_2CO_3;$$

$$\text{ПС} + SrCO_3 + La_2O_2CO_3 \xrightarrow{870K < T < 1070K} \text{ПС} + SrCO_3 + La_2O_3;$$

$$\text{ПС} + SrCO_3 + La_2O_3 \xrightarrow{970K < T < 1170K} \text{ПС} + La_2O_3;$$

$$\text{ПС} + La_2O_3 \xrightarrow{1070K < T < 1570K} \text{ПС + фаза типу } SrLaScO_4 + \text{сліди } La_2O_3;$$

$$\text{ПС + фаза типу } SrLaScO_4 + \text{сліди } La_2O_3 \xrightarrow{1470K < T = 1670K} \text{фаза типу } SrLa_2Sc_2O_7 + \text{домішки ПС і фази типу } SrLaScO_4.$$

Схема 2.

ться поступова часткова руйнація структури дефектної перовскітної фази з утворенням одношарової фази типу $SrLaScO_4$, кількісний вміст якої поступово збільшується до T<1570 К. Утворення ж двошарового $SrLa_2Sc_2O_7$ відбувається на третій стадії синтезу при T>1470 К в результаті твердофазної взаємодії між фазою із структурою ПС і фазою типу $SrLaScO_4$, кристалохімічна природа якої полягає в "дорощуванні" перовскітом другого шару октаедрів ScO_6 в одношарових перовскітоподібних блоках $SrLaScO_4$ (схема 2).

Як видно з даних табл. 1, при використанні режиму послідовної термообробки шихти СОГО повнота синтезу $SrLa_2Sc_2O_7$ може бути досягнута після прожарювання при досить високих температурах (T>1670 К), що зумовлено, очевидно, кінетичними факторами гетерогенної дифузійної взаємодії проміжних фаз із структурами типу ПС та $SrLaScO_4$. Використання ударного режиму термообробки шихти СОГО (прокалка зневодненої рентгеноаморфної шихти СОГО одразу при 1670 К), при якому відбувається паралельне одночасне протікання як процесів утворення проміжних кристалічних продуктів, так і процесів їх твердофазної взаємодії між собою з утворенням власне двошарового $SrLa_2Sc_2O_7$, дозволяє синтезувати однофазний $SrLa_2Sc_2O_7$ вже після двох годин термообробки при 1670 К (табл. 1).

Індексування дифрактограм синтезованого ударною термообробкою СОГО двошарового $SrLa_2Sc_2O_7$ підтвердило належність його кристалічної структури до орторомбічної сингонії (пр. гр. *Fmmm*), а періоди його кристалічної гратки близькі до даних роботи [5].

Результати якісного і кількісного рентгенофазового аналізу, співставлення величин періодів кристалічних граток одержуваних проміжних фаз і сполук при термообробці шихти ЗН показали, що послідовність фазових перетворень при синтезі шаруватих скандатів $(SrO)(LaScO_3)_n$ (n = 1 та 2) із систем ЗН принципово не відрізняється від такої для шихти СОГО (табл. 2). Послідовність утворення $SrLaScO_4$ із ЗН з співвідношенням Sr : La : Sc = 1:1:1 показана на схемі 3, а $SrLa_2Sc_2O_7$ із ЗН з відповідним співвідношенням 1:2:2 — на схемі 4.

Утворення однофазного $SrLaScO_4$ із найпростішою одношаровою ШПС за обома використаними в роботі методами синтезу (термообробка СОГО або ЗН) відбувається в одному і тому ж температурному інтервалі (1470<T<1570 К) (табл. 1, 2).

На відміну від шихти СОГО, при послідовній термообробці якої спостерігається суттєве (щонайменше на 150—200 К) підвищення температури завершення синтезу сполук $(SrO)(LaScO_3)_n$ із збільшенням товщини їх перовскітоподібних бло-

$$\text{ЗН (Sr, La, Sc)} \xrightarrow{T < 1270K} \text{ПС + домішки } SrCO_3, La_2O_3$$

$$\text{ПС + домішки } SrCO_3, La_2O_3 \xrightarrow{1170K < T < 1570K} SrLa_{1-x}ScO_{4-1.5x} + \text{сліди } La_2O_3$$

$$SrLa_{1-x}ScO_{4-1.5x} + \text{сліди } La_2O_3 \xrightarrow{1470K < T < 1570K} SrLaScO_4$$

Схема 3.

$$\text{ЗН (Sr, La, Sc)} \xrightarrow{T < 1170K} \text{ПС + домішки } SrCO_3, La_2O_3;$$

$$\text{ПС + домішки } SrCO_3, La_2O_3 \xrightarrow{1070K < T < 1370K} \text{ПС + сліди } La_2O_3 \text{ і фази типу } SrLaScO_4;$$

$$\text{ПС + сліди } La_2O_3 \text{ і фази типу } SrLaScO_4 \xrightarrow{1270K < T < 1570K} \text{ПС + фаза типу } SrLaScO_4;$$

$$\text{ПС + фаза типу } SrLaScO_4 \xrightarrow{1470K < T < 1570K} SrLa_2Sc_2O_7.$$

Схема 4.

Таблиця 2

Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної термообробки шихти закристалізованих нітратів із співвідношеннями Sr : La : Sc = 1:1:1 та 1:2:2 та періоди кристалічної гратки утворених фаз

$T_{термообр}$, К (τ=2 год)	Фазовий склад і періоди кристалічної гратки, Å	
	Sr : La : Sc = 1:1:1	Sr : La : Sc = 1:2:2
870	ПС (a=4.070(1)) + домішки $SrCO_3$, $La(OH)_3$*	ПС (a=4.061(3)) + домішки $SrCO_3$, $La(OH)_3$*
970	ПС (a=4.061(2)) + домішки $SrCO_3$, $La(OH)_3$*	ПС (a=4.049(2)) + домішки $SrCO_3$, $La(OH)_3$*
1070	ПС (a=4.066(4)) + домішки $SrCO_3$, $La(OH)_3$*	ПС (a = 4.047(2)) + домішки $SrCO_3$, $La(OH)_3$*
1170	ПС (a=4.0590(3)) + сліди $SrCO_3$, $La(OH)_3$*	ПС (a=4.047(3)) + сліди $La(OH)_3$* і фази типу $SrLaScO_4$
1270	$SrLa_{1-x}ScO_{4-1.5x}$ (a=5.748(2), c=12.480(4)) + сліди $La(OH)_3$*	ПС (a=4.059(3)) + сліди $La(OH)_3$* і фази типу $SrLaScO_4$ (a=5.726(7), c=12.47(5))
1370	$SrLa_{1-x}ScO_{4-1.5x}$ (a=5.7530(9), c=12.477(3)) + сліди $La(OH)_3$*	ПС (a=4.059(3)) + домішка фази типу $SrLaScO_4$ (a=5.736(4), c=12.52(3))
1470	$SrLa_{1-x}ScO_{4-1.5x}$ (a=5.7501(9), c=12.461(3)) + сліди $La(OH)_3$*	ПС (a=4.059(3)) + фаза типу $SrLaScO_4$ (a=5.733(4), c=12.47(3))
1570	$SrLaScO_4$ (a=5.757(2), c=12.460(5))	$SrLa_2Sc_2O_7$ (a=5.774(3), b=5.738(3), c=20.51(1))
1670	$SrLaScO_4$ (a=5.753(2), c=12.460(5))	$SrLa_2Sc_2O_7$ (a=5.784(3), b=5.740(4), c=20.51(1))

* Гідратований на повітрі La_2O_3.

ків (табл. 1), для шихти ЗН подібне явище нами не зафіксоване (табл. 2). Так, формування і одношарового $SrLaScO_4$, і двошарового $SrLa_2Sc_2O_7$ із шихт СОГО та ЗН розпочинається в температурному інтервалі $1470<T<1570$ К (табл. 1, 2). Однак, якщо завершення синтезу $SrLa_2Sc_2O_7$ у випадку використання шихти ЗН відбувається в цьому ж інтервалі температур, то для завершення синтезу двошарового $SrLa_2Sc_2O_7$ при послідовній термообробці шихти СОГО необхідна $T>1670$ К.

В обох застосованих нами методиках синтезу $SrLa_2Sc_2O_7$ фазовий склад основних кінцевих проміжних продуктів термообробки (фаза із структурою ПС + фаза типу $SrLaScO_4$), при твердофазній взаємодії яких власне і формується ШПС $SrLa_2Sc_2O_7$, аналогічний. Тому можна припустити, що можливою причиною різних температур завершення синтезу цієї сполуки за застосованими нами методами є відмінності у фізико-хімічних характеристиках мікрокристалітів проміжних продуктів (локальний енергетичний стан реагентів, ступінь дефектності їх кристалічної решітки, дисперсність реагентів тощо).

У цілому аналіз одержаних результатів показав, що послідовність формування кристалічної одно- (n=1) та двошарової (n=2) перовскітоподібної структури сполук РП типу $(SrO)(LaScO_3)_n$ не залежить від використаного способу синтезу (термообробка СОГО або ЗН), їх одержання відбувається лише за багатостадійним механізмом, який включає стадії утворення, розкладу та твердофазної взаємодії проміжних кристалічних продуктів.

Вихідним проміжним кристалічним продуктом, який утворюється на першій стадії синтезу і на базі якого відбувається безпосереднє формування різнотовщинної ШПС сполук РП типу $(SrO)(LaScO_3)_n$, є фаза зі структурою дефектного перовскіту (для якої $n=\infty$) загального складу $(La,Sr)_{1-x}ScO_{3-\delta}$. Її утворення при одержанні вже навіть найпростішої одношарової сполуки $SrLaScO_4$ обумовлено, очевидно, труднощами формування при досить низьких (≤ 1170 К) температурах високоупорядкованих структур із систем СОГО та ЗН із початковим статистичним розподілом атомів металів.

Спосіб перетворення дефектної перовскітної структури вихідної проміжної фази $(La,Sr)_{1-x}ScO_{3-\delta}$ у ШПС визначається товщиною перовскітоподібних блоків сполук $(SrO)(LaScO_3)_n$. Утворення одношарової ШПС сполуки $SrLaScO_4$ відбувається при трансформації структури дефектного перовскіту $(La,Sr)_{1-x}ScO_{3-\delta}$ через упорядкування вакансій із розбивкою структури перовскіту на одношарові перовскітоподібні блоки. Формування ж двошарової ШПС сполуки $SrLa_2Sc_2O_7$ включає ще додаткову (крім вищезазначеної трансфор-

мації) стадію дорощування другого шару октаедрів ScO_6 в одношарових перовскітоподібних блоках ШПС $SrLaScO_4$ перовскітом за твердофазною дифузійною реакцією типу:

$$SrLaScO_4 + ПС \rightarrow SrLa_2Sc_2O_7 .$$

Таким чином, в результаті проведених нами досліджень вперше встановлені основні особливості механізмів утворення Sc-вмісних шаруватих перовскітоподібних сполук Рудлесдена–Попера типу $(SrO)(LaScO_3)_n$ із систем сумісноосаджених гідроксиоксалатів та закристалізованих нітратів і визначені оптимальні способи та режими їх синтезу.

РЕЗЮМЕ. Установлены последовательности фазовых превращений при синтезе слоистых скандатов $(SrO)(LaScO_3)_n$ из систем совместноосажденных гидроксооксалатов и закристаллизованных нитратов. Показано, что формирование кристаллической структуры соединений типа $(SrO)(LaScO_3)_n$ происходит лишь по многостадийному механизму, включающему стадии образования, разложения и твердофазного взаимодействия промежуточных кристаллических продуктов.

SUMMARY. The sequences of phase transformations at synthesis of layered scandates $(SrO)(LaScO_3)_n$ from the systems of co-precipitated hydroxy-oxalates and crystallized nitrates has been determined. It is shown, that formation of the crystalline structure of compounds of $(SrO)(LaScO_3)_n$ type occurs only according to a multi-stage mechanism, which includes stages of formation, decomposition and solid-phase interaction of intermediate crystalline product.

1. *Александров К.С., Безносиков Б.В.* Перовскиты. Настоящее и будущее. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
2. *Schaak R.E., Mallouk T.E.* // Chem. Mater. -2002. -**14**, № 4. -P. 1455—1471.
3. *Rao C.N.R., Raveau B.* Transition metal oxides: structure, properties and synthesis of ceramic oxides. -New York; Chichester; Wemheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Villey-VCH, 1998.
4. *Kim I.-S., Nakamura T., Itoh M.* // J. Ceram. Soc. Japan. Internat. ed. -1993. -**101**, № 7. -P. 779—782.
5. *Kim I.-S., Kawaji H., Itoh M., Nakamura T.* // Mater. Res. Bull. -1992. -**27**, № 10. -P. 1193—1203.
6. *Patel R., Simon C., Weller T.* // J. Sol. St. Chem. -2007. -**180**, № 1. -P. 349—359.
7. *Kato S., Ogasawara M., Sugai M., Nakata S.* // Solid state ionics. -2002. -**149**, № 1–2. -P. 53—57.
8. *Omata T., Ueda K., Hosono H. et al.* // Phys. Rev. B. -1994. -**49**, № 15. -P. 10194—10199.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 25.01.2008