

Роботу виконано в рамках бюджетної науково-дослідної теми «Оксидні матеріали з особливими електрофізичними властивостями» (0101U002160). Автори висловлюють подяку співробітникам Інституту електронної фізики НАН України (Ужгород) за реєстрацію масиву рентгенівських даних, проведenu на полікристалічних зразках.

1. Schlenker C., Dumas J., Greenblatt M., Van Smalen C. Physics and Chemistry of Low dimensional Inorganic Conductors. – New York: Plenum, 1996. – 629 p.
2. Drouard S., Groult D., Dumas J. et al. Electronic instabilities in the quasi-two-dimensional conducting monophosphate tungsten bronze  $K_xP_4W_8O_{32}$  // Eur. Phys. J. B. – 2000. – **16**. – P. 593–600.
3. Ottolenghi A., Pouget J.-P. Evidence of High Critical Temperature charge density wave transitions in the  $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$  family of low dimensional conductors for  $m \geq 8$  // J. Phys. I. France. – 1996. – **6**. – P. 1059–1083.
4. Roussel P., Groult D., Maignan A., Labbe Ph. Phase relations, crystal structure and electron transport properties of phosphate tungsten bronzes  $(K_xNa_y)(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$  ( $m = 4, 6$ ) // Chem. Mater. – 1999. – **11**. – P. 2049. – 2056.
5. Roussel P., Perez O., Labbe Ph. Phosphate tungsten bronze series: crystallographic and structural properties of low-dimensional conductors // Acta Crystallogr. B. – 2001. – **57**. – P. 603–632.
6. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. – Москва: Химия, 1984. – 256 с.
7. Stus N. V., Lisnyak V. V., Slobodyanik M. S. et al. Crystal structure of a novel cubic pyrophosphate  $WP_2O_7$  // J. Alloys Comp. – 2000. – **309**. – P. 83–87.
8. Roussel P., Labbe Ph., Leligny H. et al.  $P_4W_{20}O_{68}$ : A complex charge-density-wave modulated structure with an antiferroelectric-like lattice distortion // Phys. Rev. B. – 2000. – **62**. – P. 176–188.
9. Roussel P., Groult D., Hess C. et al. Potassium influence on electrophysical properties of  $K_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$  // J. Phys. Condensed Matter. – 1997. – **9**. – P. 7081–7089.
10. Withowsky N., Garnier M., Purdie D. et al. Electronic instabilities in the quasi-one-dimensional conducting monophosphate tungsten bronze // Sol. State Com. – 1997. – **103**. – P. 471–475.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 19.02.2004

УДК 548.312.3.

© 2004

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

## Кристалічна структура сполук $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$ ( $A^{II} = Ca, Sr$ )

*The crystal layers of perovskite-like structures (LPS) of  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) compounds have been determined by X-ray powder profile analysis. It is found that they belong to the  $Sr_5Nb_5O_{17}$ -type structure. The factors that define the distribution of A-type atoms in LPS compounds of the  $A_nB_nO_{3n+2}$ -type are analyzed.*

Наявність унікального комплексу електрофізичних, електро- та нелінійно-оптичних властивостей дає підставу для віднесення сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  із шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) до числа найбільш перспективних неорганічних матеріалів сучасної техніки. Як показано в [1], одним із факторів, які найістотніше впливають на властивості вказаних сполук, є особливості будови їх ШПС.

На відміну від детально вивчених тонкошарових сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  з числом шарів ( $n$ ) октаєдрів  $BO_6$  у перовскітоподібному блоці від 2 до 4, кристалічна структура багатшарових ( $n > 4$ ) представників цього сімейства малодосліджена і визначена лише для чотирьох сполук складу  $Sr_5TiNb_4O_{17}$  [2],  $Sr_5Nb_5O_{17}$  [3],  $NaCa_4Nb_5O_{17}$  [4] ( $n = 5$ ) та  $Ca_2Nd_4Ti_6O_{20}$  [5] ( $n = 6$ ).

Мета даної роботи — визначення кристалічної структури п'ятишарових сполук  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) та зіставлення особливостей будови їх ШПС з будовою інших відомих шарових перовскітоподібних сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$ . Методом порошку на полікристалічних зразках досліджувалася кристалічна структура сполук  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ), синтезованих термообробкою (1670 К,  $\tau = 2$  год) сумісноосаджених гідроксикарбонатів. Дифракційні спектри записано в дискретному режимі (крок сканування  $0,03^\circ$ , експозиція в точці 5 с) на мідному фільтрованому випромінюванні. Управління процесом зйомки та збором інформації, початкова обробка дифракційних спектрів, а також структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу [6].

Дифракційні спектри  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) проіндексовано в ромбічній сингонії. Систематика погасань вказує на належність їх кристалічної структури до полярної групи симетрії  $P2nn$  або до центросиметричної групи  $Pmnn$ .

Таблиця 1. Кристалографічні характеристики сполук  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A = Ca, Sr$ ) (пр. гр.  $P2nn$ )

Позиція	Атом	$A^{II} = Ca$				$A^{II} = Sr$			
		X	Y	Z	Заповнення	X	Y	Z	Заповнення
4c	A1	0,478(6)	0,2112(1)	0,5791(8)	0,12(2)	0,5015(9)	0,2117(2)	0,5793(9)	0,20(4)
4c	La1	0,478(6)	0,2112(1)	0,5791(8)	0,88(2)	0,5015(9)	0,2117(2)	0,5793(9)	0,80(4)
2b	A2	0	0,5	0	0,25(2)	0	0,5	0	0,20(4)
2b	La2	0	0,5	0	0,75(2)	0	0,5	0	0,80(4)
4c	A3	0,007(6)	0,4103(1)	0,508(1)	0,23(2)	0,007(5)	0,4100(2)	0,5091(9)	0,20(4)
4c	La3	0,007(6)	0,4103(1)	0,508(1)	0,77(2)	0,007(5)	0,4100(2)	0,5091(9)	0,80(4)
4c	Ti1	0,465(8)	0,3194(3)	0,537(2)	1	0,4752(9)	0,3224(4)	0,554(3)	1
4c	Ti2	0,5060(8)	0,4067(7)	-0,0100(8)	1	0,4950(8)	0,4067(4)	-0,010(2)	1
2a	Ti3	0,5	0,5	0,5	1	0,5	0,5	0,5	1
4c	O1	0,591(9)	0,538(2)	0,257(9)	1	0,585(9)	0,537(2)	0,245(9)	1
4c	O2	0,450(8)	0,449(3)	0,267(8)	1	0,450(9)	0,449(3)	0,267(9)	1
2a	O3	0	0,5	0,5	1	0	0,5	0,5	1
4c	O4	0,016(9)	0,216(2)	0,313(6)	1	0,016(9)	0,216(3)	0,314(8)	1
4c	O5	0,020(9)	0,129(4)	0,190(9)	1	0,022(9)	0,125(4)	0,190(9)	1
4c	O6	-0,075(9)	0,133(2)	0,765(8)	1	-0,075(9)	0,133(4)	0,765(9)	1
4c	O7	0,532(9)	0,272(3)	0,339(6)	1	0,490(9)	0,278(3)	0,340(8)	1
4c	O8	-0,015(9)	0,327(2)	0,588(7)	1	-0,005(9)	0,327(2)	0,588(9)	1
4c	O9	0,031(9)	0,405(2)	0,030(9)	1	0,036(9)	0,408(3)	0,020(9)	1
Сполука		$CaLa_4Ti_5O_{17}$				$SrLa_4Ti_5O_{17}$			
Періоди елементарної комірки, нм		$a = 0,38946(9)$ $b = 3,1262(1)$ $c = 0,5512(5)$				$a = 0,39101(4)$ $b = 3,1320(3)$ $c = 0,55343(5)$			
Незалежні відбиття		240				241			
Загальний ізотропний В фактор, нм <sup>2</sup>		$0,46(3) \cdot 10^{-2}$				$1,26(4) \cdot 10^{-2}$			
Параметр текстури [7]		—				$\tau = 1,70(1)$ , вісь текстури [010]			
Фактор недостовірності		$R_w = 0,064$				$R_w = 0,066$			

Враховуючи зазначене вище, нами було проведено уточнення двох початкових моделей структури сполук  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ): нецентросиметричної ( $P2nn$ ) і центросиметричної ( $Pmnn$ ), при побудові яких використані координати атомів у структурах сполук  $Sr_5TiNb_4O_{17}$  (пр. гр.  $Pmnn$ ) [2] та  $Sr_5Nb_5O_{17}$  (пр. гр.  $P2nn$ ) [3].

Результати уточнення структур сполук  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) показали, що величини факторів недостовірності  $R_w$  мають задовільні й близькі один до одного значення як для центр-, так і для нецентросиметричної моделей їх структури (табл. 1, 2). Уточнений при розрахунку за вказаними обома моделями склад цих сполук відповідає (в межах похибки визначення) експериментально заданому.

Враховуючи незначну різницю у величинах  $R_w$  обох моделей структури  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ), вибір між можливими центр- або нецентросиметричною просторовими групами досліджуваних сполук був здійснений шляхом аналізу їх інфрачервоних спектрів і спектрів комбінаційного розсіювання (КР). Згідно з даними роботи [8], значення частот більшості смуг в ІЧ-спектрах і спектрах КР сполук  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) збігаються. Факт невиконання правила альтернативної заборони дозволяє вибрати для  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) полярну групу симетрії  $P2nn$ .

Структура сполук  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr$ ) шарова, а її основними структурними одиницями є двовимірні (нескінченні в напрямках осей  $X$  і  $Z$ ) перовскітоподібні блоки, які зсунуті один відносно одного на половину періоду  $a$  в напрямі осі  $X$ , чергуються вздовж осі  $Y$  та складаються із п'яти шарів, з'єднаних вершинами деформованих октаєдрів  $TiO_6$  (рис. 1). Перовскітоподібні блоки розділені шарами деформованих, об'єднаних спільними

Таблиця 2. Кристалографічні характеристики сполук  $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$  ( $A = Ca, Sr$ ) (пр. гр.  $Pmnn$ )

Позиція	Атом	$A^{II} = Ca$				$A^{II} = Sr$			
		X	Y	Z	Заповнення	X	Y	Z	Заповнення
4g	A1	0,5	0,0887(2)	0,499(2)	0,27(2)	0,5	0,0894(2)	0,499(2)	0,20(4)
4g	La1	0,5	0,0887(2)	0,499(2)	0,73(2)	0,5	0,0894(2)	0,499(2)	0,80(4)
2b	A2	0,5	0	0	0,20(2)	0,5	0	0	0,20(4)
2b	La2	0,5	0	0	0,80(2)	0,5	0	0	0,80(4)
4g	A3	0,5	0,2109(2)	0,075(1)	0,13(2)	0,5	0,2100(2)	0,073(2)	0,20(4)
4g	La3	0,5	0,2109(2)	0,075(1)	0,87(2)	0,5	0,2100(2)	0,073(2)	0,80(4)
4g	Ti1	0	0,0925(6)	0,006(4)	1	0	0,0950(8)	0,009(5)	1
4g	Ti2	0	0,1805(6)	0,536(4)	1	0	0,1767(7)	0,543(5)	1
2d	Ti3	0	0	0,5	1	0	0	0,5	1
4g	O1	0,5	0,091(2)	-0,056(3)	1	0,5	0,091(3)	0,005(9)	1
4g	O2	0	-0,036(2)	0,224(5)	1	0	-0,037(3)	0,236(9)	1
2c	O3	0,5	0	0,5	1	0,5	0	0,5	1
4g	O4	0	0,134(2)	0,237(4)	1	0	0,136(4)	0,25	1
4g	O5	0	0,231(2)	0,314(4)	1	0	0,227(2)	0,320(9)	1
4g	O6	0,5	0,169(2)	0,425(5)	1	0,5	0,170(2)	0,431(8)	1
4g	O7	0	0,113(2)	0,675(6)	1	0	0,118(3)	0,680(9)	1
4g	O8	0	0,217(2)	0,795(3)	1	0	0,216(2)	0,784(8)	1
4g	O9	0	0,048(3)	0,252(4)	1	0	0,045(3)	0,251(8)	1
Сполука		CaLa <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>17</sub>				SrLa <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>17</sub>			
Незалежні відбиття		240				241			
Загальний ізотропний В фактор, нм <sup>2</sup>		0,52(4) · 10 <sup>-2</sup>				0,81(6) · 10 <sup>-2</sup>			
Параметр текстури [7]		—				$\tau = 1,54(3)$ , вісь текстури [010]			
Фактор недостовірності		$R_w = 0,071$				$R_w = 0,077$			

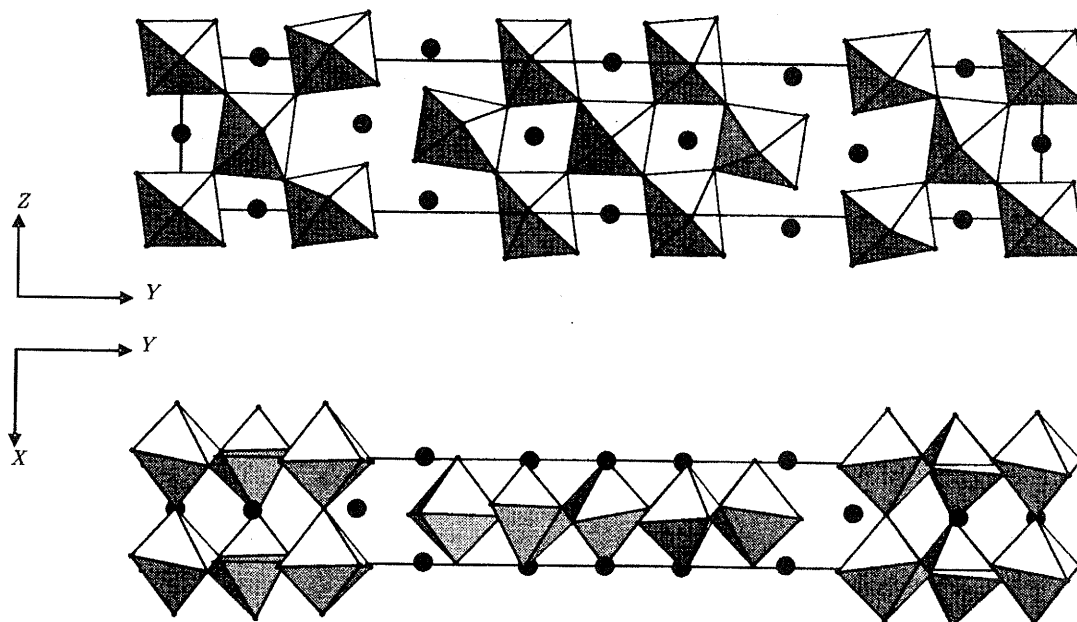


Рис. 1. Проекції структури сполуки  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (пр. гр.  $P2nn$ ) на площини  $YZ$  і  $XY$  (• — Ca, La)

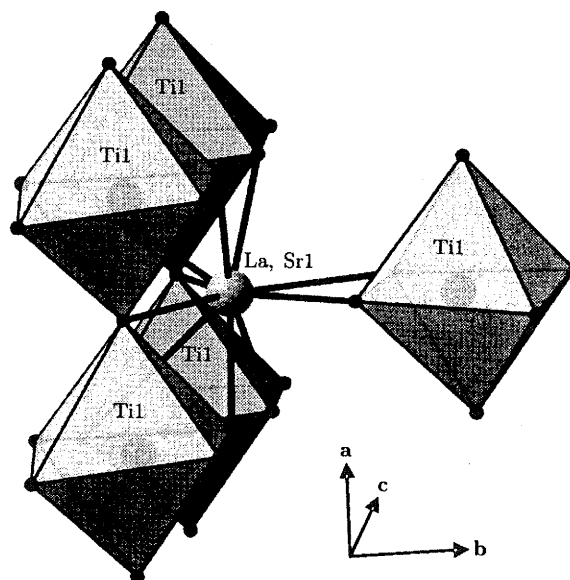


Рис. 2. Будова міжблочної границі у ШПС сполуки  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$

ребрами десятивершинників  $(A^{II}, \text{La})\text{O}_{10}$  таким чином, що безпосередній зв'язок між октаедрами  $\text{TiO}_6$  прилеглих перовскітоподібних блоків відсутній, а з'єднання блоків між собою досягається за допомогою міжблочних зв'язків  $-\text{O}-(A^{II}, \text{La})(1)-\text{O}-$ . Утворення такого роду зв'язків обумовлює зсув атомів  $(A^{II}, \text{La})(1)$  із кубооктаедричних пустот майже до границі перовскітоподібного блока, результатом чого є зменшення їх координаційного числа до 10. Атоми  $(A^{II}, \text{La})(1)$  оточені 8 атомами кисню ( $2\text{O}(4)$ ,  $2\text{O}(6)$ ,  $2\text{O}(7)$ ,  $2\text{O}(8)$ ) того ж самого блока і двома атомами кисню ( $\text{O}(4)$  і  $\text{O}(7)$ ) прилеглого блока на відстанях, що знаходяться в діапазоні від 0,232(4) до 0,341(3) нм ( $A^{II} = \text{Ca}$ ) та від 0,240(3) до 0,350(2) нм ( $A^{II} = \text{Sr}$ )

(рис. 2; табл. 3). Наступний, одинадцятий атом кисню віддалений від (A<sup>II</sup>, La)(1) на відстань 0,379(4) нм (A<sup>II</sup> = Ca) і 0,377(3) нм (A<sup>II</sup> = Sr). Такий розподіл міжблочних зв'язків обумовлює легке сколювання кристалітів сполук A<sup>II</sup>La<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> (A<sup>II</sup> = Ca, Sr) уздовж міжблочних границь. Координаційне число внутрішньоблочних атомів (A<sup>II</sup>, La)(2) і (A<sup>II</sup>, La)(3) у ШПС сполук A<sup>II</sup>La<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> (A<sup>II</sup> = Ca, Sr) дорівнює 12, а їх координаційний поліедр є деформованим кубооктаедром.

Розрахована за формулою  $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$  (де  $R_i$  — відстані Me – O,  $\bar{R}$  — середня відстань Me – O,  $n$  — координаційне число Me) ступінь деформації октаедрів TiO<sub>6</sub> у ШПС сполук A<sup>II</sup>La<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> (A<sup>II</sup> = Ca, Sr) мінімальна в октаедрів TiO<sub>6</sub>, які розташовані в центрі перовскітоподібного блока (див. табл. 3). Аналогічний характер залежності ступеня деформації октаедрів TiO<sub>6</sub> від їх положення в перовскітоподібному блоці мають чотиришарова структура La<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>14</sub> [9] та шестишарова структура Ca<sub>2</sub>Nd<sub>4</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>20</sub> [5].

Як показали результати уточнення структури, найістотніша відмінність між ШПС сполук CaLa<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> і SrLa<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> полягає в характері розподілу катіонів лужноземельного та рідкісноземельного металів у межах п'ятишарового перовскітоподібного блока. На відміну від сполук CaLa<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub>, де локалізація катіонів Ca<sup>2+</sup> і La<sup>3+</sup> має частково впорядкований

Таблиця 3. Деякі міжатомні відстані та ступінь деформації октаедрів TiO<sub>6</sub> ( $\Delta$ ) у кристалічній структурі сполук A<sup>II</sup>La<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>17</sub> (пр. гр. *P2nn*)

Атоми	A <sup>II</sup> = Ca	A <sup>II</sup> = Sr	Атоми	A <sup>II</sup> = Ca	A <sup>II</sup> = Sr
	<i>d</i> , нм	<i>d</i> , нм		<i>d</i> , нм	<i>d</i> , нм
(A, La)(1) – O(7)	0,232(2)	0,249(2)	Ti(1) – O(5)	0,183(2)	0,182(1)
– O(7)*	0,232(4)	0,246(2)	– O(7)	0,186(1)	0,183(1)
– O(4)	0,233(9)	0,240(3)	– O(4)	0,190(2)	0,188(1)
– O(4)	0,256(4)	0,249(2)	– O(8)	0,190(2)	0,189(1)
– O(4)*	0,261(2)	0,261(3)	– O(8)	0,206(2)	0,205(1)
– O(7)	0,264(4)	0,242(2)	– O(6)	0,211(1)	0,214(1)
– O(8)	0,296(3)	0,298(2)	Ti(1) – O <sub>сер.</sub>	0,194	0,194
– O(8)	0,305(4)	0,307(2)	ΔTi(1)O <sub>6</sub>	29 · 10 <sup>-4</sup>	38 · 10 <sup>-4</sup>
– O(6)	0,317(4)	0,314(2)			
– O(6)	0,341(3)	0,350(2)	Ti(2) – O(9)	0,186(1)	0,180(1)
(A, La)(2) – 2O(1)	0,244(2)	0,240(2)	– O(6)	0,199(1)	0,198(1)
– 2O(3)	0,276(2)	0,278(3)	– O(5)	0,200(1)	0,194(1)
– 2O(2)	0,279(3)	0,280(2)	– O(2)	0,203(1)	0,203(1)
– 2O(9)	0,284(2)	0,289(2)	– O(9)	0,206(1)	0,212(1)
– 2O(1)	0,295(2)	0,289(2)	– O(1)	0,222(1)	0,223(2)
– 2O(2)	0,305(3)	0,306(2)	Ti(2) – O <sub>сер.</sub>	0,203	0,202
(A, La)(3) – O(5)	0,247(2)	0,241(2)	ΔTi(2)O <sub>6</sub>	28 · 10 <sup>-4</sup>	45 · 10 <sup>-4</sup>
– O(2)	0,249(4)	0,251(3)			
– O(6)	0,251(3)	0,251(2)	Ti(3) – 2O(1)	0,183(2)	0,185(1)
– O(5)	0,255(3)	0,250(2)	– 2O(3)	0,195(2)	0,196(1)
– O(1)	0,263(4)	0,272(3)	– 2O(2)	0,206(1)	0,206(1)
– O(9)	0,264(3)	0,271(2)	Ti(3) – O <sub>сер.</sub>	0,195	0,196
– O(8)	0,264(3)	0,264(2)	ΔTi(3)O <sub>6</sub>	22 · 10 <sup>-4</sup>	19 · 10 <sup>-4</sup>
– O(3)	0,280(2)	0,282(2)			
– O(2)	0,282(2)	0,283(3)			
– O(9)	0,288(2)	0,283(2)			
– O(6)	0,297(2)	0,297(2)			
– O(1)	0,307(3)	0,311(2)			

\* Міжблочні (A, La) – O відстані.

характер із переважним розміщенням  $\text{La}^{3+}$  в зовнішніх шарах перовскітоподібного блока,  $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  є першою відомою сполукою типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  ( $\text{A}_{n-4}^{\text{I}}\text{A}_n^{\text{II}}\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  при  $n \geq 5$ ) із повністю статистичним розподілом різнотипних атомів  $\text{A}^{\text{I}}$  і  $\text{A}^{\text{II}}$  у блоках.

Аналіз одержаних результатів визначення ШПС сполук  $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ), а також відомих даних про особливості заповнення позицій в ШПС сполук  $\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$  і  $\text{Ca}_2\text{Nd}_4\text{Ti}_6\text{O}_{20}$  [4, 5] дав змогу вперше окреслити фактори, які мають вплив на процес розподілу атомів типу А у ШПС сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ , та визначити якісний характер цього впливу.

Зокрема, нами встановлено існування безпосередньої кореляції між збільшенням різниці у розмірах катіонів  $\text{A}^{\text{I}}$  й  $\text{A}^{\text{II}}$  і збільшенням різниці у ступенях іонності ( $i_{\text{AO}}$ ) зв'язків  $\text{A}^{\text{I}}-\text{O}$  й  $\text{A}^{\text{II}}-\text{O}$  (обчислення  $i_{\text{AO}}$  проведено з використанням шкали кристалічних електронегативностей [10]) та переходом розподілу катіонів типу  $\text{A}^{\text{I}}$  і  $\text{A}^{\text{II}}$  у перовскітоподібних блоках сполук типу  $\text{A}_{n-4}^{\text{I}}\text{A}_n^{\text{II}}\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  від частково впорядкованого з переважною локалізацією  $\text{A}^{\text{II}}$  на границях блока ( $\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Nd}_4\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ ) до повністю статистичного ( $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ). У той самий час наявність часткового впорядкування катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  й  $\text{La}^{3+}$  у ШПС сполуки  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  навіть при незначній ( $< 1,4\%$ ) різниці їх кристалічних іонних радіусів вказує на більший (порівнянно з розмірним фактором) вплив природи хімічних зв'язків на характер локалізації атомів типу  $\text{A}^{\text{I}}$  й  $\text{A}^{\text{II}}$  у ШПС сполук типу  $\text{A}_{n-4}^{\text{I}}\text{A}_n^{\text{II}}\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ .

1. Стефанович С. Ю., Захаров Н. А., Веневцев Ю. Н. Сегнетоелектрики  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  со слоистой перовскитоподобной структурой. – Москва: Изд. НИИ Техн.-эконом. исследований, 1978. – 51 с.
2. Drews A. R., Wong-Ng W., Roth R. S., Vanderah T. A. Preparation and crystal structure of  $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  // Mat. Res. Bull. – 1996. – 31, No 2. – P. 153–162.
3. Schmalte H. W., Williams T., Reller A., Lichtenberg F., Widmer D., Bednorz J. G. A novel semiconducting perovskite-related phase —  $\text{Sr}_5\text{Nb}_5\text{O}_{17}$  // Acta Crystallogr. – 1995. – C51, No 7. – P. 1243–1246.
4. Zuniga F. J., Darriet J.  $\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ : a layered perovskite  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  compound // Ibid. – 2003. – C59. – P. i18–i20.
5. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C. Structure cristalline du compose  $\text{Nd}_4\text{Ca}_2\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ , terme  $n = 6$  de la serie  $(\text{Nd}, \text{Ca})_n\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$  // Ibid. – 1976. – B32, No 4. – P. 1115–1120.
6. Маркіс В. Я., Белявіна Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. Другої міжнар. конф. «Конструкційні та функціональні матеріали». КФМ – 97. – Львів, 1997. – С. 260–261.
7. Печарский В. К., Аксельруд Л. Г., Завалий П. Ю. О методе учета влияния преимущественной ориентации (текстуры) в порошковом образце при исследовании структуры вещества // Кристаллография. – 1987. – 32, № 4. – С. 874–877.
8. Сыч А. М., Максакова Р. В., Дидух И. Р., Титов Ю. А. Оксидные фазы  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$  со слоистой перовскитоподобной структурой // Журн. неорган. химии. – 1988. – 33, № 7. – С. 1819–1823.
9. Scheinmann K., Muller-Buschbaum Hk. Zur kristallstruktur von  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1975. – 37, No 9. – P. 1879–1881.
10. Бацанов С. С. Система электроотрицательностей и эффективные заряды атомов для кристаллических соединений // Журн. неорган. химии. – 1975. – 20, № 10. – С. 2595–2600.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 31.03.2004