

УДК 546.41'651'824

Ю.О. Тітов, М.С. Слободянік, В.В. Чумак

**УМОВИ ІЗОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ РЗЕ  
В П'ЯТИШАРОВІЙ ПЕРОВСКІТОПОДІБНІЙ СТРУКТУРІ  $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$**

Методами рентгенографії (рентгенофазовий аналіз, аналіз залежностей  $(a, b, c, V_{\text{ел.ком}}) = f(\text{складу})$ ) визначені умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в шаруватій перовскітоподібній структурі (ШПС)  $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  по типу  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ln}^I = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ). Показано, що "дорощування" перовскітом  $\text{CaTiO}_3$  п'ятого шару октаедрів  $\text{TiO}_6$  у перовскітоподібних блоках  $\text{Ln}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{La}—\text{Nd}$ ) зменшує стабільність ШПС.

Підвищений інтерес до гомологічного ряду сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  з шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) обумовлений наявністю у них комплексу цінних електрофізичних і оптических властивостей [1].

Число відомих на сьогодні п'ятишарових ( $n=5$ ) сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  із ШПС доволі обмежене і включає титанати і ніобати складу  $\text{A}^{II}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{A}^{II} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Cd}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ),  $\text{NaA}^{II}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{A}^{II} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ),  $\text{A}^{II}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$  ( $\text{A}^{II} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ),  $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{B}^{III}\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{B}^{III} = \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Al}$ ) [1—8]. Їх нечисельність суттєво ускладнює вирішення задачі направленого пошуку і створення нових функціональних матеріалів із заданими властивостями на основі зазначених сполук і обумовлює актуальність досліджень, направлених на одержання нових п'ятишарових представників цього ряду сполук.

Одним із можливих шляхів збільшення числа представників гомологічного ряду  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  є ізоморфне заміщення атомів у різних кристалографічних позиціях їх ШПС. На відміну від тонкоблоочних ( $n=2, 4$ ) представників сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  дані про можливість і умови ізоморфного заміщення атомів як в A-, так і в B-позиціях ШПС сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  з  $n \geq 5$  у літературі відсутні.

Мета даної роботи — дослідження можливості і умов ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій ШПС  $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  по типу  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ln}^I = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ).

Полікристалічні зразки  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  синтезували шляхом термообробки (1670 К, 2 год) сумісноосаджених гідроксикарбонатів. В якості ви-

хідних використовували водні розчини солей  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ),  $\text{NdCl}_3$  марок х.ч.,  $\text{TiCl}_4$  — ч. Осадження проводили у водному буферному розчині  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  з  $\text{pH} \approx 9$ . Рентгенографічні дослідження виконані на приладі ДРОН-3 ( $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання з Ni-фільтром).

Рентгенофазовий аналіз одержаних зразків показав, що в досліджуваних системах  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  утворюються два типи фазових областей: область фаз із ШПС та багатофазна область, яка складається в основному з фаз із ШПС та фаз із структурою типу пірохлору.

Дифрактограми  $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln}^I = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) з ШПС подібні таким для  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  і також проіндексовані методом Ito у ромбічній сингонії. На них присутні такі типи рефлексів:  $hkl$  та  $0kl$  — будь-які,  $h0l$  із  $h+l = 2n$ ,  $hk0$  із  $h+k = 2n$  і  $h00$ ,  $0k0$ ,  $00l$  із  $h,k,l = 2n$ . Зафікований закон погасання вказує на належність ШПС вищезазначених фаз  $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  до однієї з можливих просторових груп: центросиметричної  $Pmnn$  або до полярної просторової групи  $P2nn$ .

Результати індексування дифрактограм сполук  $\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  та  $\text{CaNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  та фаз  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ln}^I = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) показали, що на відміну від ромбічного  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  їх ШПС належить до моноклинної сингонії, а систематика погасань відбиттів на дифрактограмах цих сполук та фаз на їх основі (наявність відбиттів з  $hkl, 0kl, h0l$  — будь-якими,  $hk0, 0k0$  із  $k=2n, 00l$  із  $l=2n$ ) відповідає центросиметричній моноклінній просторовій групі  $P2_1/b$ .

У таблиці наведені величини меж ізоморфного заміщення та мінімальні значення  $\overline{R}_{\text{A}_{\text{XII}}} / R_{\text{Ti}_{\text{VI}}}$

Величини меж ізоморфного заміщення і значення  $\overline{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$  для фаз  $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  і  $Ln_{4-x}Ln^I_xTi_4O_{14}$  [9] з ШПС

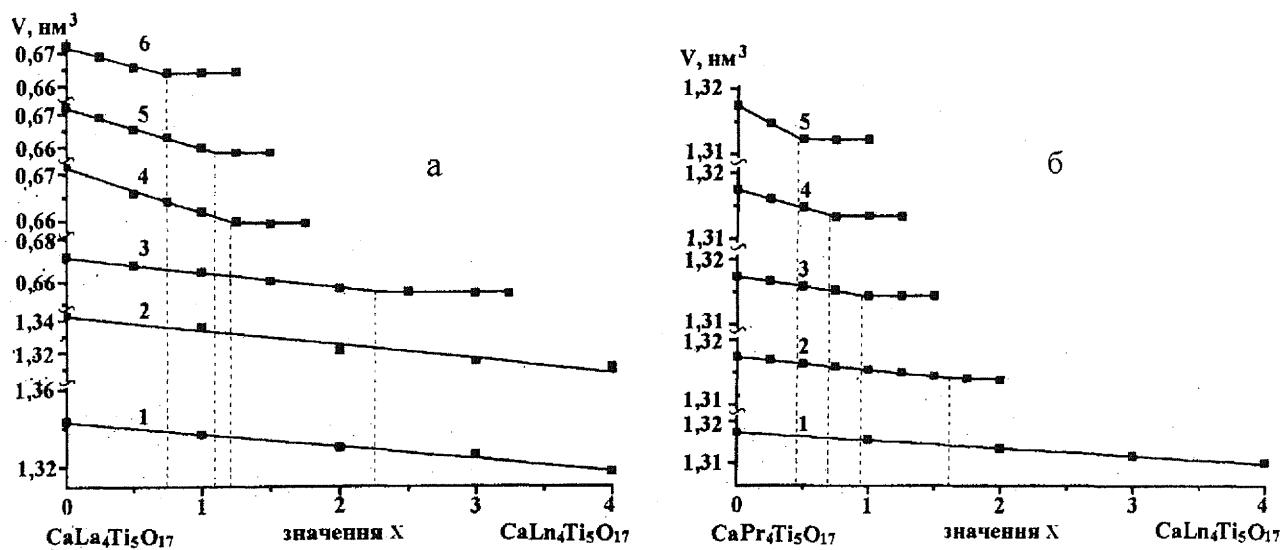
Ln	$Ln^I$	$CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$			$Ln_{4-x}Ln^I_xTi_4O_{14}$ [9]	
		X	Інтервал значень $\overline{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$	Мінімальне значення $\overline{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$	X	Мінімальне значення $\overline{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$
La	—	$X=0$	2.02	2.02	$X=0$	2.03
Pr	—	$0 \leq X \leq 4$	$1.98 \leq \overline{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2.02$	—	$0 \leq X \leq 4$	—
Nd	—	$0 \leq X \leq 4$	$1.92 \leq \overline{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2.02$	—	$0 \leq X \leq 4$	—
Sm	—	$0 \leq X \leq 2.25$	$1.95 \leq \overline{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2.02$	1.96(1)	$0 \leq X \leq 2.8$	1.92(1)
Eu	—	—	—	—	$0 \leq X \leq 2.4$	”
Gd	—	$0 \leq X \leq 1.2$	$1.97 \leq \overline{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2.02$	”	$0 \leq X \leq 2.0$	”
Dy	—	$0 \leq X \leq 1.1$	$1.97 \leq \overline{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2.02$	”	—	—
Yb	—	$0 \leq X \leq 0.75$	$1.97 \leq \overline{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2.02$	”	—	—
Lu	—	—	—	—	$0 \leq X \leq 1.2$	—
Pr	—	$X=0$	1.98	1.98	$X=0$	1.97
Nd	—	$0 \leq X \leq 4$	$1.92 \leq \overline{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 1.98$	—	$0 \leq X \leq 4$	—
Sm	—	$0 \leq X \leq 1.6$	$1.94 \leq \overline{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 1.98$	1.95(1)	$0 \leq X \leq 2.4$	1.92(1)
Eu	—	—	—	—	$0 \leq X \leq 2.0$	”
Gd	—	$0 \leq X \leq 0.94$	$1.95 \leq \overline{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 1.98$	”	$0 \leq X \leq 1.4$	”
Dy	—	$0 \leq X \leq 0.7$	$1.95 \leq \overline{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 1.98$	”	$0 \leq X \leq 1.2$	”
Yb	—	$0 \leq X \leq 0.45$	$1.95 \leq \overline{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 1.98$	”	—	—
Lu	—	—	—	—	$0 \leq X \leq 0.6$	”
Nd	—	$X=0$	1.92	1.92	$X=0$	1.905
Sm	—	$0 \leq X \leq 0.75$	$\overline{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1.92$	1.92(1)	$0 \leq X \leq 2.2$	1.880(5)
Gd	—	$0 \leq X \leq 0.5$	$\overline{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1.92$	”	—	—
Tb	—	—	—	—	$0 \leq X \leq 1.2$	”
Dy	—	$0 \leq X \leq 0.5$	$\overline{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1.92$	”	—	—
Yb	—	$0 \leq X \leq 0.25$	$\overline{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1.92$	”	$0 \leq X \leq 0.6$	”

П р и м е т к а. Використана система кристалічних йонних радіусів [10].

для фаз  $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  з ШПС, які визначені за результатами рентгенофазового аналізу та уточнені із залежностей  $V_{\text{ел.ком}} = f(x)$ . Оскільки обидві (ромбічна і моноклинна) установки п'ятишарових сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  є взаємозв'язаними ( $a_m = 2a_p$ ,  $b_m = b_p/\sin\gamma$ ,  $c_m = c_p$ ), аналіз залежностей  $V_{\text{ел.ком}} = f(x)$  в системах  $CaLa_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  ( $Ln^I = Pr, Nd$ ) здійснений з використанням єдиної моноклинної (пр. гр.  $P2_1/b$ ) установки всіх зразків. Лінійний характер зміни періодів та об'ємів елементарних комірок фаз  $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  з п'ятишаровою ШПС (ри-

сунок) дає підстави розглядати їх як ряди твердих розчинів, неперервні в системах  $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ,  $Ln^I = Pr, Nd$ ) та обмежені в системах  $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ,  $Ln^I = Sm, Gd, Dy, Yb$ ).

Аналіз одержаних результатів показав, що розміри областей твердих розчинів  $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  з ШПС визначаються співвідношенням йонних радіусів атомів A-позиції і Ti. Так, максимальний ступінь заміщення (x) зменшується зростом порядкового номеру Ln ( $La-Ln^I > Pr-Ln^I > Nd-Ln^I$ ) і обернено пропорційний різниці



Залежності об'ємів елементарних ромбічних комірок  $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}^1_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (а) ( $1 - \text{Ln}^1 = \text{Pr}$ ,  $2 - \text{Ln}^1 = \text{Nd}$ ,  $3 - \text{Ln}^1 = \text{Sm}$ ,  $4 - \text{Ln}^1 = \text{Gd}$ ,  $5 - \text{Ln}^1 = \text{Dy}$ ,  $6 - \text{Ln}^1 = \text{Yb}$ ) та моноклінічних комірок  $\text{CaPr}_{4-x}\text{Ln}^1_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (б) ( $1 - \text{Ln}^1 = \text{Nd}$ ,  $2 - \text{Ln}^1 = \text{Sm}$ ,  $3 - \text{Ln}^1 = \text{Gd}$ ,  $4 - \text{Ln}^1 = \text{Dy}$ ,  $5 - \text{Ln}^1 = \text{Yb}$ ) від складу (значення  $x$ ).

у величинах кристалічних йонних радіусів  $\text{Ln}$  ( $\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) і  $\text{Ln}^1$  ( $\text{Sm}—\text{Yb}$ ) (таблиця). Мінімальна величина  $\overline{R}_{\text{A}_{\text{XII}}} / R_{\text{Ti}_{\text{VI}}}$  для фаз  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^1_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  з ШПС не залежить від типу атомів  $\text{Ln}^1$  і становить 1.95(1)—1.96(1) для  $\text{Ln} = \text{La}$  та  $\text{Pr}$ , а для фаз  $\text{CaNd}_{4-x}\text{Ln}^1_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  значення величин  $\overline{R}_{\text{A}_{\text{XII}}} / R_{\text{Ti}_{\text{VI}}}$  практично не змінюються і дорівнюють 1.92(1) (таблиця). Необхідно відзначити, що наявність двох різних мінімальних значень  $\overline{R}_{\text{A}_{\text{XII}}} / R_{\text{Ti}_{\text{VI}}}$  (одне для  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ , інше для  $\text{Ln} = \text{Nd}$ ), які не перекриваються одне з одним, зафіксовано раніше також і для чотиришарових фаз  $\text{Ln}_{4-x}\text{Ln}^1_x\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  [9].

Слід також детальніше розглянути досить суттєве зменшення меж ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в ШПС при переході від  $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  до  $\text{CaNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  (таблиця). Так, для фаз  $\text{CaNd}_{4-x}\text{Sm}^1_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  межа існування ШПС  $x \leq 0.75$ , що в три рази менше відповідного значення для  $\text{CaLa}_{4-x}\text{Sm}^1_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $x \leq 2.25$ ), хоча відносна різниця у величинах кристалічних йонних радіусів неодиму і самарію складає лише 2.1 % і значно менша відповідної величини для пари лантан—самарій (8 %). Відсутність повного ізоморфізму для  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^1_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  при величинах  $\Delta R < 15\%$  і дуже близьких інших характеристиках (тип хімічного зв'язку, поляризаційні властивості, потенціал йонізації) йонів РЗЕ дає підстави для припущення, що причиною вказаного явища є структурний фактор. Найвірогідніше, в ШПС

фаз  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^1_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  має місце нестатистичний розподіл атомів  $\text{Ln}$  і  $\text{Ln}^1$ . Одержані результати вказують також на неможливість одержання індивідуальних п'ятишарових сполук  $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  з  $\text{Ln} = \text{Sm}—\text{Lu}$ , оскільки для них величини співвідношення  $\overline{R}_{\text{A}_{\text{XII}}} / R_{\text{Ti}_{\text{VI}}}$  мінімально можливого значення для  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^1_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  з ШПС (1.92(1)).

Величина ізоморфної ємності є одним із факторів, на підставі яких можна судити про стабільність структури: Згідно з роботою [9], серед сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  з  $n \leq 4$  найбільш стабільну ШПС (з максимальною ізоморфною ємністю) мають сполуки типу  $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{14}$  первовскітоподібні блоки яких містять чотири шари октаедрів  $\text{BO}_6$ , два з яких є внутрішніми, найменш деформованими. Суттєво менша стабільність дво- і тришарової ШПС сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  обумовлена, очевидно, відсутністю внутрішніх, власне "перовскітних", шарів октаедрів  $\text{BO}_6$  при  $n=2$  та значною напруженістю единого внутрішнього шару октаедрів  $\text{BO}_6$  у тришаровій ШПС сполук типу  $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_{11}$  [9].

Аналіз одержаних даних про межі ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій ШПС  $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  по типу  $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^1_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ln}^1 = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) показав, що її ізоморфна ємність значно менша в порівнянні з ізоморфною ємністю чотиришарової ШПС сполуки  $\text{Ln}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  (таблиця). Вищезазначене свідчить

про нелінійний характер залежності стабільності (ізоморфної ємності) ШПС сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  від товщини їх перовскітоподібних блоків. Дестабілізація (зменшення ізоморфної ємності) ШПС сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$ , яка має місце при збільшенні числа ( $n > 4$ ) шарів октаедрів  $VO_6$  у перовскітоподібних блоках, обумовлена, вірогідно, як труднощами формування довгоперіодних ( $b \geq 3.1$  нм) високовпорядкованих граток, так і зменшенням "надлишку" йонів  $O^{2-}$  в перовскітоподібних блоках цих сполук і, відповідно, наближенням їх складу та будови їх ШПС до дуже термодинамічно стабільного перовскіту  $ABO_3$ .

Таким чином, у даній роботі визначені умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій ШПС сполук  $CaLn_4Ti_5O_{17}$  по типу  $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$ ), встановлено природу синтезованих фаз та показано, що розміри областей існування твердих розчинів  $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  з ШПС не залежать від типу атомів  $Ln^I$  і визначаються лише геометричним фактором (середнім йонним радіусом атомів А-позиції). Необхідними критеріями реалізації фаз типу  $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  з ШПС є нерівності:  $1.95(1) \leq \frac{R_{A_{III}}}{R_{Ti_{VI}}} \leq 2.02$  ( $Ln = La, Pr$ ) і  $\frac{R_{A_{III}}}{R_{Ti_{VI}}} = 1.92(1)$  для  $CaNd_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ . Аналіз меж ізовалентного заміщення показав, що п'ятишарова ШПС  $CaLn_4Ti_5O_{17}$  є менш стабільною в порівнянні з чотиришаровою ШПС  $Ln_4Ti_4O_{14}$ .

**РЕЗЮМЕ.** Методами рентгенографии (рентгено-фазовый анализ, анализ зависимостей  $(a, b, c, V_{\text{зл.жч}}) = f(\text{состава})$ ) определены условия изовалентного заме-

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 21.03.2005

УДК 546.541.12.017

**I.Є. Барчій, О.С. Глух, Є.Ю. Переш, В.В. Цигика, М.Ю. Сабов**

### СИСТЕМА $Tl_2GeSe_3-Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4-Tl_2SnSe_3$

Класичними методами фізико-хімічного аналізу (ДТА, РФА) з використанням математичного моделювання на ЕОМ вивчено характер фазових рівноваг у системі  $Tl_2GeSe_3-Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4-Tl_2SnSe_3$  і побудовано відповідну просторову діаграму стану.

Розвиток сучасної напівпровідникової техніки вимагає неперервного пошуку нових перспективних матеріалів. При цьому на особливу увагу

щення атомов РЗЕ в слоистой перовскитоподобной структуре (СЛПС)  $CaLn_4Ti_5O_{17}$  по типу  $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$ ). Показано, что "доращивание" перовскитом  $CaTiO_3$  пятого слоя октаэдротов  $TiO_6$  в перовскитоподобных блоках  $Ln_4Ti_4O_{14}$  ( $Ln = La-Nd$ ) уменьшает стабильность СЛПС.

**SUMMARY.** By methods of roentgenography (X-ray phase analysis, analysis of dependences  $(a, b, c, V_{\text{el.cell}}) = f(\text{composition})$ ) the conditions of isovalent substitution of atoms REE in layer perovskite-like structure (LPS)  $CaLn_4Ti_5O_{17}$  on a type  $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$ ) were determined. It is shown, that the "growing" of the fifth layer of octahedrons  $TiO_6$  by perovskite  $CaTiO_3$  in perovskite-like blocks  $Ln_4Ti_4O_{14}$  ( $Ln = La-Nd$ ) reduces the stability of LPS.

1. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K., Mannhart J. // Progress in Solid State Chem. -2001. -29, № 1. -P. 1—70.
2. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C. et al. // J. Sol. St. Chem. -1974. -11, № 4. -P. 272—284.
3. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C. // Ibid. -1979. -28, № 2. -P. 137—147.
4. Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C. // Mat. Res. Bull. -1977. -12, № 9. -P. 915—922.
5. Герман М., Ковба Л.М., Штурм К. // Журн. неорган. химии. -1984. -29, № 9. -С. 2201—2205.
6. Сыч А.М., Максакова Р.В., Диодух И.Р., Титов Ю.А. // Там же. -1988. -33, № 7. -С. 1819—1823.
7. Исупов В.А., Смирнова Е.П., Исупова Е.Н. и др. // Физ. тв. тела. -1977. -19, № 3. -С. 933—935.
8. Голубицький В.М., Приседський В.В., Грінченко О.І. та ін. // Доп. АН УРСР. Сер. В. -1988. № 7. -С. 37—40.
9. Титов Ю.О. Дис. ... докт. хим. наук. -Київ, 2003.
10. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. -1976. -A32, № 5. -P. 751—767.

заслуговують складні халькогеніди, яким притаманна доступна технологічність, хороша відтворюваність результатів, анізотропія властивостей,