

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

Особливості розподілу катіонів у п'ятишаровій перовскітоподібній структурі сполук та фаз типу $A_nB_nO_{3n+2}$

The crystal layer perovskite-like structures (LPS) of five-slab phases $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$ ($x = 1, 2, 3, 4$) have been determined by X-ray powder diffraction. The peculiarities of LPS of synthesized phases and the known five-slab compounds of the $A_5B^I B_4^{II}O_{17}$ type have been analyzed and the regularities of the distribution of B-type cations in the five-slab perovskite-like structure of compounds and phases of the $A_5B^I B_4^{II}O_{17}$ type have been determined.

Оксидним сполукам $A_nB_nO_{3n+2}$ ($A=Ca, Sr, La-Sm, Na, Cd, Pb, B=Ti, Nb, Ta, Al, Cr, Ga, Fe, Sc; n$ — число шарів октаєдрів BO_6 у перовскітоподібному блоці і дорівнює 2–6) із шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) притаманні унікальні сегнето-, п'єзоелектричні, електро- та нелінійно-оптичні властивості [1].

Одним з основних чинників, які визначають властивості сполук $A_nB_nO_{3n+2}$, є спосіб розподілу різнотипних катіонів по А- та В-позиціях їх ШПС. На відміну від катіонів у А-позиціях, особливості розподілу яких в сполуках $A_{n-4}^I A_4^{II} B_n O_{3n+2}$ з ШПС ($n \geq 5$) детально досліджено в роботі [2], закономірності локалізації катіонів у В-позиціях багат шарових перовскітоподібних блоків сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ до останнього часу залишалися невідомими.

Мета даної роботи — встановлення області існування п'ятишарових фаз у системі $Ca_5TiNb_4O_{17}-Sr_5TiNb_4O_{17}$, визначення їх кристалічної структури та аналіз особливостей розподілу катіонів кальцію, стронцію, титану та ніобію в п'ятишаровій ШПС фаз $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$, а також визначення закономірностей розподілу різнотипних катіонів у В-позиціях перовскітоподібних блоків ШПС індивідуальних п'ятишарових сполук $A_5B^I B_4^{II}O_{17}$ ($A=Ca, Sr, La, Pr, Nd; B^I=Ti, Fe, Ga; B^{II}=Nb, Ti$).

Синтез полікристалічних зразків $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$ ($x = 1, 2, 3, 4$) проводили термообробкою (1670 К, $\tau = 2$ год) шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів. За вихідні речовини використовували $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ марки "хч", $TiCl_4$ марки "ч", $NbCl_5$ марки "осч", а як осаджувач — амонійно-карбонатний буферний розчин з $pH \approx 9$. Кристалічна структура фаз $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$ ($x = 1, 2, 3, 4$) досліджена методом порошку. Дифракційні спектри записано на дифрактометрі ДРОН-3 в дискретному режимі (крок сканування $0,03^\circ$, експозиція в точці 5 с) на мідному фільтрованому випромінюванні. Управління процесом зйомки, збирання інформації, первинна обробка дифракційних спектрів, а також структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу [3]. Вимірювання інтенсивності сигналу генерації другої оптичної гармоніки $I_{2\omega}$ ІАГ — Nd лазерного випромінювання ($\lambda_\omega = 1,064$ нм і $\lambda_{2\omega} = 0,532$ нм) полікристалічними зразками проведено за методикою роботи [4] (за еталони використано чотиришарові сегнетоелектрики $Ca_2Nb_2O_7$ та $Sr_2Nb_2O_7$).

Рентгенофазовий аналіз термооброблених (1670 К, $\tau = 2$ год) зразків показав існування в системі $Ca_5TiNb_4O_{17}-Sr_5TiNb_4O_{17}$ безперервної області п'ятишарових фаз типу

$\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($1 < x < 4$). Лінійний характер зміни періодів та об'ємів елементарних комірок фаз $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ від складу дає підстави розглядати їх як неперервний ряд п'ятишарових твердих розчинів.

Дифрактограми фаз $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($x = 1, 2, 3, 4$) подібні до дифрактограм п'ятишарових сполук $\text{A}_5^{\text{II}}\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) і за аналогією з ними [5, 6] були проіндексовані в ромбічній сингонії. Систематика загасань та незначне значення інтенсивностей сигналу генерації другої гармоніки лазерного випромінювання зразками цих фаз ($I_{2\omega}$ для $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ з $x = 1, 2, 3, 4$ становлять $\sim 0,001$ величини $I_{2\omega}$ для $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ та $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) дозволяють однозначно віднести ШПС $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ до центросиметричної просторової групи Pmnn .

Початкову оцінку координатних параметрів атомів для вихідних моделей структур фаз $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ проведено за відомими структурними даними для п'ятишарових сполук $\text{A}_5^{\text{II}}\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) [5, 6]. Результати уточнення структури фаз $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($x = 1, 2, 3, 4$) наведені у табл. 1, 2.

Структура досліджуваних фаз шарова, типова для представників сімейства $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ і подібна до ШПС вихідних сполук $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ та $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$. Основними структурними одиницями фаз $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ є двовимірні (безмежні в напрямках осей X і Z) перовскітоподібні блоки товщиною в 5 шарів з'єднаних вершинами деформованих октаєдрів $(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_6$, які зсунуті один відносно одного на половину періоду a в напрямку осі X і чергуються вздовж осі Y . Зазначені перовскітоподібні блоки розділені шарами деформованих, об'єднаних спільними ребрами багатoverшинників $(\text{A}^{\text{II}})\text{O}_n$ таким чином, що безпосередній зв'язок між октаєдрами BO_6 прилеглих перовскітоподібних блоків відсутній, а з'єднання блоків між собою досягається за допомогою міжблочних зв'язків $-\text{O}-(\text{A}^{\text{II}})(3)-\text{O}-$. Утворення зв'язків такого роду зумовлює зсув атомів $(\text{A}^{\text{II}})(3)$ із кубооктаєдричних пустот майже до границі перовскітоподібного блока, результатом чого є зменшення їх координаційного числа (до 9–10). Координаційний поліедр внутрішньоблочних атомів типу $\text{A}^{\text{II}}(1)$ і $\text{A}^{\text{II}}(2)$ є деформованим кубооктаєдром.

Аналіз заповнення катіонних позицій у ШПС фаз $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ показав, що число співвідношення (або частка (ω)) катіонів кальцію і стронцію в позиціях типу А на краю та в проміжку перовскітоподібних блоків є майже таким, як співвідношення цих елементів у формулі фази (рис. 1). Позиції типу А в центрі перовскітоподібних блоків ШПС $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ дещо збіднені катіонами кальцію і, відповідно, збагачені катіонами стронцію.

Незважаючи на сталі (на відміну від катіонів типу А) співвідношення титану та ніобію в усіх фазах типу $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$, залежності $\omega(\text{Ti}, \text{Nb}) = f(x)$ для В-позицій їх перовскітоподібних блоків є різнотипними (див. рис. 1), а розподіл катіонів титану та ніобію по позиціях блока носить частково впорядкований характер. Так, із збільшенням вмісту катіонів стронцію у твердому розчині $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ відбувається зменшення числа катіонів титану на краю та в проміжку перовскітоподібного блока і значне (у два рази) збільшення числа катіонів титану в позиціях типу В у центрі блока. Зважаючи на лінійний характер залежностей $\omega(\text{B}) = f(x)$, найбільш вірогідною причиною такого перерозподілу катіонів титану і ніобію в ШПС фаз $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ є вплив катіонів А-позиції.

Залежність характеру розподілу катіонів титану і ніобію в перовскітоподібних блоках п'ятишарових фаз $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ від якісного складу та кількісного співвідношення атомів А-позиції ускладнює використання одержаних результатів для коректного виявлення факторів, які визначають розподіл катіонів типу В у ШПС сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$.

Таблиця 1. Кристалографічні характеристики сполук $A_5^{II}TiNb_4O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr$) та фаз $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$ з $x = 1, 2, 3, 4$

Склад	$Ca_5TiNb_4O_{17}$ [5]	$Ca_4SrTiNb_4O_{17}$	$Ca_3Sr_2TiNb_4O_{17}$	$Ca_2Sr_3TiNb_4O_{17}$	$CaSr_4TiNb_4O_{17}$	$Sr_5TiNb_4O_{17}$ [6]
Просторова група	Pmnn (no 58)	Pmnn (no 58)	Pmnn (no 58)	Pmnn (no 58)	Pmnn (no 58)	Pmnn (no 58)
Періоди елементарної комірки, нм	$a = 0,38447(5)$ $b = 3,2051(5)$ $c = 0,54875(7)$	$a = 0,3871(1)$ $b = 3,215(2)$ $c = 0,5533(3)$	$a = 0,38899(5)$ $b = 3,22124(7)$ $c = 0,5571(4)$	$a = 0,3910(3)$ $b = 3,233(3)$ $c = 0,5608(5)$	$a = 0,3929(1)$ $b = 3,245(1)$ $c = 0,5636(2)$	$a = 0,39525(3)$ $b = 3,2515(7)$ $c = 0,56614(4)$
Незалежні відбиття	277	172	252	171	173	—
Загальний ізотропний В-фактор, нм ²	$0,31(5) \cdot 10^{-2}$	$3,07(5) \cdot 10^{-2}$	$3,51(4) \cdot 10^{-2}$	$3,82(8) \cdot 10^{-2}$	$3,88(9) \cdot 10^{-2}$	—
Параметр текстури	—	—	—	$\tau = 1,29(2)$, вісь текстури [010]	$\tau = 1,22(3)$, вісь текстури [010]	—
Фактор недостовірності	$R_W = 0,077$	$R_W = 0,069$	$R_W = 0,075$	$R_W = 0,080$	$R_W = 0,087$	$R_W = 0,068$

Таблиця 2. Характер заповнення А- і В-позицій у ШПС сполук $A_5^{II}TiNb_4O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr$) та фаз $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$ з $x = 1, 2, 3, 4$

Місцезнаходження позиції в блоці	Склад	Позиція А	Заповнення позиції типу А в даному місці блока ($xCa + ySr$)	Позиція В	Заповнення позиції типу В в даному місці блока ($xTi + yNb$)	Склад	Позиція А	Заповнення позиції типу А в даному місці блока ($xCa + ySr$)	Позиція В	Заповнення позиції типу В в даному місці блока ($xTi + yNb$)
Край	$Ca_5TiNb_4O_{17}$ [5]	A3	1Ca	B2	0,15Ti + 0,85Nb	$Ca_2Sr_3TiNb_4O_{17}$	A3	0,44Ca + 0,56Sr	B2	0,10Ti + 0,90Nb
Проміжок		A1	1Ca	B1	0,28Ti + 0,72Nb		A1	0,38Ca + 0,62Sr	B1	0,24Ti + 0,76Nb
Центр		A2	1Ca	B3	0,19Ti + 0,81Nb		A2	0,36 Ca + 0,64Sr	B3	0,32Ti + 0,68Nb
Край	$Ca_4SrTiNb_4O_{17}$	A3	0,85Ca + 0,15Sr	B2	0,12Ti + 0,88Nb	$CaSr_4TiNb_4O_{17}$	A3	0,26Ca + 0,74Sr	B2	0,09Ti + 0,91Nb
Проміжок		A1	0,80Ca + 0,20Sr	B1	0,27Ti + 0,73Nb		A1	0,20Ca + 0,80Sr	B1	0,23Ti + 0,77Nb
Центр		A2	0,70Ca + 0,30Sr	B3	0,22Ti + 0,78Nb		A2	0,08Ca + 0,92Sr	B3	0,36Ti + 0,64Nb
Край	$Ca_3Sr_2TiNb_4O_{17}$	A3	0,62Ca + 0,38Sr	B2	0,13Ti + 0,87Nb	$Sr_5TiNb_4O_{17}$ [6]	A3	1Sr	B2	0,10Ti + 0,90Nb
Проміжок		A1	0,62Ca + 0,38Sr	B1	0,25Ti + 0,75Nb		A1	1Sr	B1	0,18Ti + 0,82Nb
Центр		A2	0,51Ca + 0,49Sr	B3	0,26Ti + 0,74Nb		A2	1Sr	B3	0,44Ti + 0,56Nb

Примітка. Похибка визначення ступеня заповнення різнотипними катіонами А- і В-позицій ШПС не перевищує 0,02.

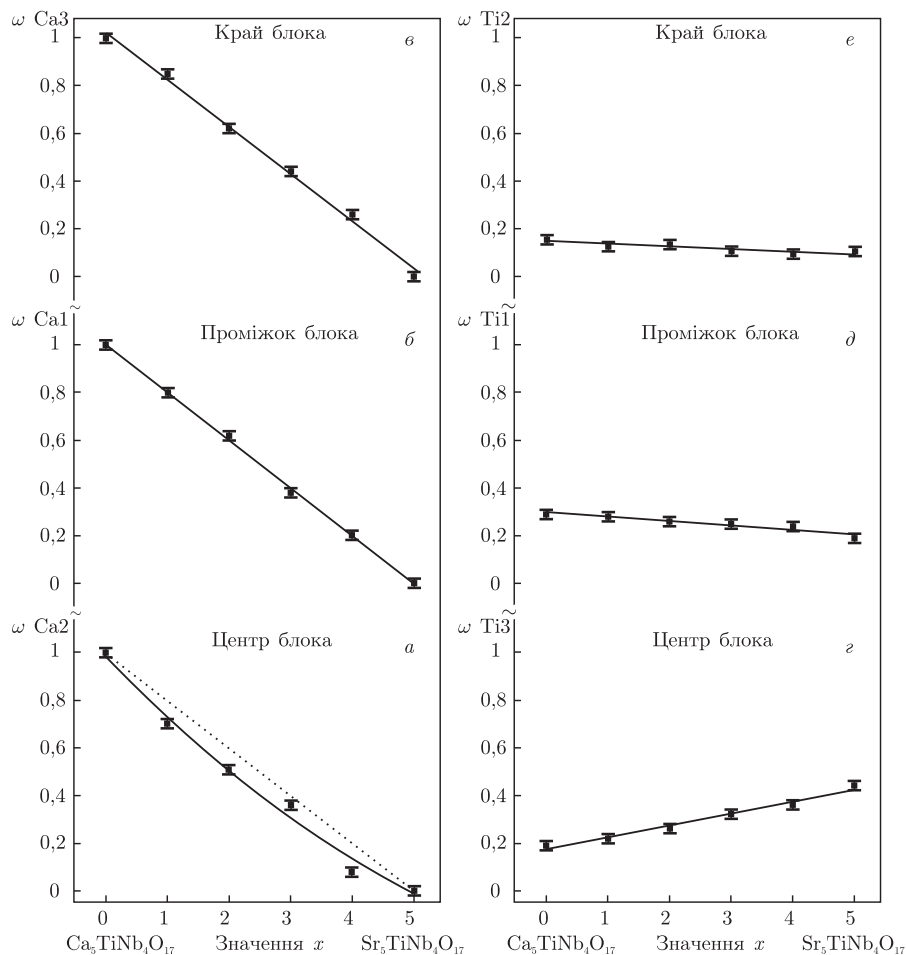


Рис. 1. Залежності частки заповнення (ω) катіонами кальцію та титану позицій на краю, в проміжку та в центрі перовскітоподібних блоків сполук $A_5^{\text{II}}\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) та твердих розчинів $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ від ступеня заміщення атомів А-позиції ШПС (значення x).

Пунктиром (а) позначено вигляд залежності $\omega(\text{Ca}_2) = f(x)$ у випадку статистичного розподілу катіонів кальцію та стронцію в центрі перовскітоподібного блока

У зв'язку з цим, для встановлення закономірностей розподілу різнотипних катіонів у кисневооктаедричних позиціях п'ятишарових перовскітоподібних блоків представників родини сполук та фаз типу $A_nB_nO_{3n+2}$ було використано одержані нами раніше дані про будову 7 п'ятишарових індивідуальних сполук загального складу $A_5B^{\text{I}}B_4^{\text{II}}O_{17}$ ($\text{Ln}_5\text{B}^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{B}^{\text{I}} = \text{Fe}, \text{Ga}$), $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$) [5, 7–9] та дані про будову $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ [6]. У ШПС зазначених сполук всі позиції типу А заповнені лише однаковими атомами.

Зіставлення особливостей розподілу катіонів типів B^{I} і B^{II} у ШПС сполук $A_5B^{\text{I}}B_4^{\text{II}}O_{17}$, їх кристалохімічних характеристик та характеру (ступеня іонності) зв'язків А–О, B^{I} –О, B^{II} –О показало, що одним із основних чинників, які визначають характер заповнення позицій типу В у їх ШПС, є заряд катіона типу В.

Для низькозарядних катіонів типу B^{I} характерна локалізація в центрі перовскітоподібного блока, високочарядні ж катіони типу B^{II} займають позиції на границях перовскітоподібних блоків (табл. 3). Так, у ШПС усіх 8 відомих індивідуальних п'ятишарових сполук загального складу $A_5B^{\text{I}}B_4^{\text{II}}O_{17}$ кисневооктаедричні позиції на краю блока повністю заповнені

Таблиця 3. Характер заповнення В-позицій у ШПС сполук $A_5B^I B_4^{II} O_{17}$ та величини відносної іонності зв'язку $B^I-O(I_{B^I O})^*$

Позиція	Місцезнаходження позиції в блоці	Склад	$I_{B^I O}$	Заповнення позиції типу В у даному місці блока ($xV + yV^I$)	Склад	$I_{B^I O}$	Заповнення позиції типу В у даному місці блока ($xV + yV^I$)
B2	Край	$La_5FeTi_4O_{17}$ [7]	0,28	0Fe + 1Ti	$La_5GaTi_4O_{17}$ [8]	0,30	0Ga + 1Ti
B1	Проміжок			0Fe + 1Ti			0,25Ga + 0,75Ti
B3	Центр			1Fe + 0Ti			0,5Ga + 0,5Ti
B1	Край	$Pr_5FeTi_4O_{17}$ [7]	0,28	0Fe + 1Ti	$Pr_5GaTi_4O_{17}$ [9]	0,30	0Ga + 1Ti
B2				0Fe + 1Ti			0Ga + 1Ti
B3	Проміжок			0Fe + 1Ti			0,5Ga + 0,5Ti
B4				0Fe + 1Ti			0Ga + 1Ti
B5	Центр			1Fe + 0Ti			0Ga + 1Ti
B6				1Fe + 0Ti			1Ga + 0Ti
B1	Край	$Nd_5FeTi_4O_{17}$ [7]	0,28	0Fe + 1Ti	$Nd_5GaTi_4O_{17}$ [9]	0,30	0Ga + 1Ti
B2				0Fe + 1Ti			0Ga + 1Ti
B3	Проміжок			0Fe + 1Ti			0,5Ga + 0,5Ti
B4				0Fe + 1Ti			0Ga + 1Ti
B5	Центр			1Fe + 0Ti			0Ga + 1Ti
B6				1Fe + 0Ti			1Ga + 0Ti
B2	Край	$Ca_5TiNb_4O_{17}$ [5]	0,31	0,15Ti + 0,85Nb	$Sr_5TiNb_4O_{17}$ [6]	0,30	0,10Ti + 0,90Nb
B1	Проміжок			0,28Ti + 0,72Nb			0,18Ti + 0,82Nb
B3	Центр			0,19Ti + 0,81Nb			0,44Ti + 0,56Nb

* Величина відносної іонності зв'язку $B^I-O(I_{B^I O})$ є відношенням іонності ізольованого зв'язку $B^I-O(i_{B^I O})$ до суми іонностей ізольованих зв'язків $A-O$, B^I-O та $B^{II}-O$: $I_{B^I O} = i_{B^I O} / \Sigma(i_{AO} + i_{B^I O} + i_{B^{II}O})$. Величини іонності ізольованих зв'язків i_{AO} , $i_{B^I O}$ та $i_{B^{II}O}$ у сполуках $A_5B^I B_4^{II} O_{17}$ визначали із використанням шкали кристалічних електронегативностей [10].

більш високозарядними катіонами V^I (сполуки $Ln_5V^ITi_4O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd, V^I = Fe, Ga$)), або частка цих катіонів на краю блока перевищує статистичну (сполуки $A_5^{II}TiNb_4O_{17}$ ($A^{II} = Sr, Ca$)).

Найбільш цікавим виявився характер заповнення позицій в центрі перовскітоподібного блока. Так, якщо в ШПС $Ln_5FeTi_4O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd$) позиції у центрі блока заселені виключно більш низькозарядними катіонами заліза, то в ШПС $Ln_5GaTi_4O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd$) та $Sr_5TiNb_4O_{17}$ має місце переважна локалізація низькозарядних катіонів типу В в центрі та в проміжку блока. Лише в ШПС $Ca_5TiNb_4O_{17}$ частка катіонів титану в центрі блока майже відповідає статистичному розподілу катіонів титану і ніобію (див. табл. 3), але слід зазначити, що в цьому випадку переважна локалізація катіонів титану має місце в проміжку перовскітоподібного блока ШПС.

Аналіз особливостей розподілу катіонів V^I і V^{II} по позиціях перовскітоподібних блоків індивідуальних п'ятишарових сполук типу $A_5V^IV_4O_{17}$ показав, що ступінь впорядкованості і характер розміщення катіонів типу В виявляють також залежність і від величини відносної іонності зв'язку $V-O$ (I_{VO}) (див. табл. 3). При низьких (0,28) значеннях I_{VO} має місце повне впорядкування катіонів типу V^I і V^{II} по позиціях перовскітоподібних блоків із розміщенням катіонів V^I лише в центрі блоків (сполуки $Ln_5FeTi_4O_{17}$), збільшення величини I_{VO} до 0,30 призводить до частково впорядкованого розміщення катіонів типу V^I у блоках з їх переважною локалізацією в центрі та в проміжку блока (сполуки $Ln_5GaTi_4O_{17}$ та $Sr_5TiNb_4O_{17}$). У випадку $I_{VO} = 0,31$ (сполука $Ca_5TiNb_4O_{17}$) переважна локалізація катіонів типу V^I (Ti^{4+}) має місце в позиціях проміжку перовскітоподібного блока.

Слід зазначити, що встановлені закономірності заповнення кисневооктаедричних позицій у ШПС сполук типу $A_5V^IV_4O_{17}$ повністю виконуються для більшості п'ятишарових фаз $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$, за винятком лише розподілу катіонів титану в перовскітоподібних блоках фази $Ca_4SrTiNb_4O_{17}$, який близький до такого в ШПС сполуки $Ca_5TiNb_4O_{17}$.

1. *Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K., Mannhart J.* Synthesis of perovskite-related layered $A_nB_nO_{3n+2} = ABO_x$ type niobates and titanates and study of their structural, electric and magnetic properties // *Progress in Solid State Chem.* – 2001. – **29**, No 1. – P. 1–70.
2. *Тітов Ю. О., Слободяник М. С., Белявіна Н. М. та ін.* Кристалічна структура $SrPr_4Ti_5O_{17}$ і $CaLn_4Ti_5O_{17}$ ($Ln=Pr, Nd$) // *Доп. НАН України.* – 2005. – № 4. – С. 136–142.
3. *Марків В. Я., Белявіна Н. М.* Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // *Тез. доп. II Міжнар. конф. "КФМ 97".* – Львів, 1997. – С. 260–261.
4. *Леонов А. П., Стефанович С. Ю.* Получение и применение сегнетоматериалов в народном хозяйстве. – Москва: МДНТП, 1984. – С. 21–36.
5. *Titov Y. A., Belyavina N. M., Markiv V. Ya. et al.* Crystal structure of $Ca_5TiNb_4O_{17}$ // *J. of Alloys and Compounds.* – 2005. – **387**, No 1. – /2. – P. 82–85.
6. *Drews A. R., Wong-Ng W., Roth R. S., Vanderah T. A.* Preparation and crystal structure of $Sr_5TiNb_4O_{17}$ // *Mat. Res. Bulletin.* – 1996. – **31**, No 2. – P. 153–162.
7. *Тітов Ю. О., Белявіна Н. М., Марків В. Я. та ін.* Кристалічна структура $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ ($Ln=La, Pr, Nd$) // *Доп. НАН України.* – 2005. – № 12. – С. 149–154.
8. *Titov Y. A., Belyavina N. M., Markiv V. Ya. et al.* Crystal structure of $La_5Ti_4GaO_{17}$ // *J. Alloys and Compounds.* – 2007. – **430**, No 1./2. – P. 81–84.
9. *Тітов Ю. О., Белявіна Н. М., Марків В. Я. та ін.* Кристалічна структура $Ln_5Ti_4GaO_{17}$ ($Ln=Pr, Nd$) // *Доп. НАН України.* – 2006. – № 8. – С. 181–186.
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 10.04.2007