

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

Синтез та кристалічна структура шаруватих скандатотитанатів $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$

Визначено границю області з шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) у ряду сполук типу $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$. Твердофазним синтезом із еквімолярних сумішей $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 + \text{LnScO}_3$ або $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7 + \text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ синтезовано нові скандатотитанати $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd, Sm}$) та методом Ритвельда визначено їх кристалічну ШПС. Встановлено належність ШПС $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ до структурного типу $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Значення факторів недостовірності R_B становлять 0,073–0,079. Проаналізовано особливості ШПС $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_7$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Sc, In}$) та показано, що “дороцзування” перовськітами $\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_3$ другого шару октаєдрів у перовськітоподібних блоках Sr_2TiO_4 дестабілізує ШПС.

До найважливіх класів функціональних матеріалів належать матеріали на основі оксидних сполук із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС), основною складовою якої є перовськітоподібні блоки з n шарів, сполучених вершинами октаєдрів VO_6 .

Підвищений інтерес до сполук сімейства Руддлєсдена–Поппера з ШПС загального складу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ обумовлений наявністю в них комплексу цінних властивостей, таких як надпровідність, значний магнітоопір, сегнетоелектричні властивості, каталітична активність [1, 2].

Одним із факторів, які найбільш істотно впливають на властивості зазначеного класу шаруватих сполук, є особливості будови їх ШПС, зокрема, характер та величина ступеня деформації основних структурних елементів ШПС — октаєдрів VO_6 та полієдрів AO_9 й AO_{12} . Введення в еквівалентні позиції ШПС різнотипних (як за розміром, так і за електронною будовою) атомів — один із шляхів регулювання їх властивостей. Можливості такого підходу детально досліджені для сполук типу $(\text{A}, \text{A}^{\text{I}})_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ [1, 2], однак дані щодо існування та особливостей будови ШПС сполук складу $\text{A}_{n+1}(\text{B}, \text{B}^{\text{I}})_n\text{O}_{3n+1}$ вкрай обмежені.

Мета роботи — дослідження можливості утворення нових скандатотитанатів складу $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$, визначення будови їх двошарової перовськітоподібної структури та аналіз кристалохімічних особливостей сполук типу $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_7$.

Синтез полікристалічних зразків загального складу $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ проводився за керамічною технологією (послідовна термообробка при 1570 К ($\tau = 3 + 3$ год) та 1670 К ($\tau = 2$ год) з проміжними перешихтовками) із використанням прекурсорів Sr_2TiO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ та LnScO_3 . Одно- й двошарові титанати Sr_2TiO_4 й $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ синтезовано термообробкою спільноосаджених гідроксикарбонатів [3], двошарові скандати $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ — термообробкою спільнозакристалізованих нітратів [4], а перовськіти LnScO_3 — термообробкою спільноосаджених гідроксидів.

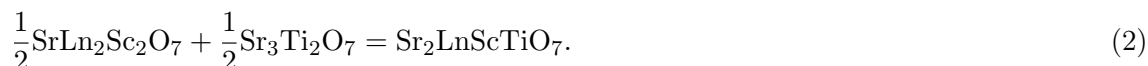
Рентгенівські дифракційні спектри полікристалічних зразків записано на дифрактометрі ДРОН-3 в дискретному режимі (крок сканування $0,03^\circ$, експозиція в точці 5 с) на мідному фільтрованому випромінюванні. Управління процесом зйомки та збором інформації, почат-

кова обробка дифрактограм, а також структурні розрахунки проведено з використанням апаратно-програмного комплексу [5].

Для синтезу нових сполук $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ із двошаровою ШПС нами використано два шляхи, а саме: “дорощування” другого шару октаедрів ScO_6 в одношаровому перовськіто-подібному блоці титанату Sr_2TiO_4 перовськітом LnScO_3 за схемою



та взаємодія двошарових перовськітів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7 + \text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ за схемою



Рентгенографічне дослідження отриманих за наведеними схемами зразків валового складу $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La-Tb}$), показало утворення чотирьох нових скандатотитанатів $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ з $\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd, Sm}$. Дифрактограми цих сполук подібні дифрактограмам двошарових $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ й $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$.

Решта зразків очікуваних скандатотитанатів складу $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ ($\text{Ln} - \text{Eu, Gd, Tb}$) виявилися двофазними і складаються з фази з двошаровою ШПС на основі $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ та фази зі структурою перовськіту на основі SrTiO_3 .

Дифрактограми нових скандатотитанатів $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd, Sm}$) були проіндексовані в ромбічній сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ (присутні відбиття: hkl з $h + k = 2n, k + l = 2n, h + l = 2n$; $0kl$ з $k + l = 2n$; $h0l$ з $h + l = 2n$; $hk0$ з $h + k = 2n$; $h00, 0k0, 00l$ з $h, k, l = 2n$) відповідає таким просторовим групам (пр. гр.): центросиметричній $Fm\bar{m}m$ та нецентросиметричним $Fmm2$ й $F222$.

Результати тесту на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання ІАГ : Nd — лазера показали, що відносна інтенсивність сигналу $I_{2\omega}$ для $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd, Sm}$) не перевищує $0,01I_{2\omega}$ для нецентросиметричної сполуки $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ із ШПС, що дозволяє виключити нецентросиметричні пр. гр. $Fmm2$ й $F222$.

При побудові початкових моделей структур $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd, Sm}$) використані координатні параметри атомів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ із двошаровою ШПС [4] (пр. гр. $Fm\bar{m}m$). Зіставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність. Результати уточнення початкових моделей структур $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ представлено в табл. 1. Уточнені при розрахунках структури складу цих сполук у межах похибки визначення відповідають експериментально заданим.

ШПС скандатотитанатів $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd, Sm}$) утворена безпосередньо не зв'язаними між собою перовськітоподібними блоками (рис. 1). Кожен із них складається з двох двовимірних у площині XY шарів, з'єднаних вершинами деформованих октаедрів $(\text{Sc,Ti})\text{O}_6$ (довжини відстаней $(\text{Sc,Ti})-\text{O}$ знаходяться в межах від 0,199 до 0,215 нм). Кожний октаедр $(\text{Sc,Ti})\text{O}_6$ має п'ять спільних вершин з сусідніми октаедрами свого перовськітоподібного блока. Сусідні блоки зсунуті один відносно іншого на половину ребра перовськітового куба в напрямі діагоналі площини XY і чергуються вздовж осі Z .

У ШПС $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ за характером розташування в шарах перовськітоподібних блоків можна виділити два типи атомів стронцію та рідкісноземельних елементів (РЗЕ): $(\text{Sr,Ln})(1)$, які знаходяться в слабдеформованих кубооктаедричних пустотах між октаедрами в середині перовськітових блоків та мають координаційне число 12 й атоми $(\text{Sr,Ln})(2)$, які зсунуті до границь перовськітоподібних блоків і “зшивають” їх між собою через зв'язки

Таблиця 1. Кристаллографічні дані $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ (Ln — La, Pr, Nd, Sm)

Позиція	Атом	$\text{Sr}_2\text{LaScTiO}_7$			$\text{Sr}_2\text{PrScTiO}_7$			$\text{Sr}_2\text{NdScTiO}_7$			$\text{Sr}_2\text{SmScTiO}_7$		
		X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
4b	$(0,667\text{Sr} + 0,333\text{Ln})(1)$	0	0	0,5	0	0	0,5	0	0	0,5	0	0	0,5
8i	$(0,667\text{Sr} + 0,333\text{Ln})(2)$	0	0	0,3110(4)	0	0	0,3153(3)	0	0	0,3149(5)	0	0	0,3149(3)
8i	$(0,5\text{Sc} + 0,5\text{Ti})$	0	0	0,1041(2)	0	0	0,1004(2)	0	0	0,0998(3)	0	0	0,1020(4)
4a	O(1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8i	O(2)	0	0	0,203(3)	0	0	0,206(2)	0	0	0,205(3)	0	0	0,205(2)
16j	O(3)	0,25	0,25	0,105(2)	0,25	0,25	0,101(1)	0,25	0,25	0,097(1)	0,25	0,25	0,096(2)
Просторова група		Fm $\bar{3}$ mm			Fm $\bar{3}$ mm			Fm $\bar{3}$ mm			Fm $\bar{3}$ mm		
Періоди кристалічної ґратки, нм		$a = 0,5655(2)$			$a = 0,5624(1)$			$a = 0,5634(1)$			$a = 0,5621(2)$		
		$b = 0,5630(2)$			$b = 0,5632(1)$			$b = 0,5626(1)$			$b = 0,5629(2)$		
		$c = 2,0567(9)$			$c = 2,0321(4)$			$c = 2,0253(3)$			$c = 2,0134(6)$		
Фактор недостовірності		$R_B = 0,073$			$R_B = 0,074$			$R_B = 0,079$			$R_B = 0,073$		
Незалежні відбиття		97			80			102			78		
Загальний ізотропний В-фактор $\cdot 10^{-2}$, нм ²		1,68(5)			0,98(7)			1,24(7)			1,19(8)		
Параметр текстурі (вісь текстурі [001])		1,96(2)			0,62(2)			0,55(1)			0,55(2)		

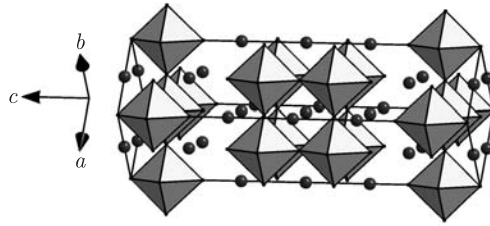


Рис. 1. Кристалічна структура $\text{Sr}_2\text{PrScTiO}_7$ у вигляді октаедрів $(\text{Sc,Ti})\text{O}_6$ та атомів Sr й Pr (чорні кружки)

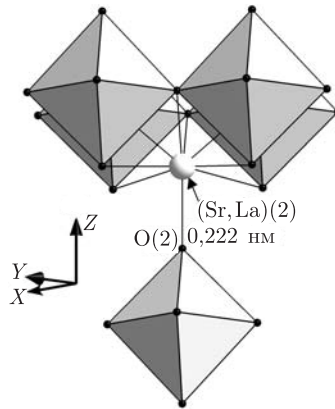


Рис. 2. Будова міжблочної границі в шаруватій перовськітоподібній структурі $\text{Sr}_2\text{LaScTiO}_7$

–O–(Sr, Ln)(2)–O–, а їх координаційне число дорівнює 9. Розподіл атомів Sr й Ln по цих позиціях (4b й 8i) має статистичний характер.

З дев'яти атомів оксигену поліедра $(\text{Sr,Ln})(2)\text{O}_9$ вісім (чотири O(2) та чотири O(3)) належать до того самого блока, що й атоми $(\text{Sr,Ln})(2)$, а дев'ятий атом оксигену (O(2)) є аксіальним атомом октаедра $(\text{Sc,Ti})\text{O}_6$ сусіднього блока (рис. 2). Слід відзначити, що довжина цього міжблочного зв'язку $(\text{Sr,Ln})(2)\text{--O}(2)$ практично незмінна для всіх скандатитанатів $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ (0,221–0,223 нм) та є найменшою з усіх зв'язків $(\text{Sr,Ln})(2)\text{--O}$ поліедра $(\text{Sr,Ln})(2)\text{O}_9$. Необхідність “зшивання” суміжних перовськітоподібних блоків обумовлює значно більшу ступінь деформації (Δ) зовнішньоблочних поліедрів $(\text{Sr,Ln})(2)\text{O}_9$, ніж у внутрішньоблочних кубооктаедрів $(\text{Sr,Ln})(1)\text{O}_{12}$ (табл. 2). Проте, на відміну від ін-

Таблиця 2. Середні міжатомні відстані та ступінь деформації поліедрів MeO_n у кристалічній структурі $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$

Ln,	Поліедр					
	$(\text{Sc,Ti})\text{O}_6$		$(\text{Sr,Ln})(2)\text{O}_9$		$(\text{Sr,Ln})(1)\text{O}_{12}$	
	$R_{\text{сер}}, \text{ нм}$ $(\text{Sc,Ti})\text{--}(\text{O})$	$\Delta \cdot 10^4$	$R_{\text{сер}}, \text{ нм}$ $(\text{Sr,Ln})(2)\text{--O}$	$\Delta \cdot 10^4$	$R_{\text{сер}}, \text{ нм}$ $(\text{Sr,Ln})(1)\text{--O}$	$\Delta \cdot 10^4$
La	0,2028	6	0,2680	49	0,2902	3
Pr	0,2025	8	0,2678	53	0,2845	0,6
Nd	0,2018	6	0,2699	47	0,2805	0,1
Sm	0,2013	3	0,2699	49	0,2785	0,6

Примітка. Розрахунок ступеня деформації поліедрів MeO_n у кристалічній структурі сполук типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ проведено за формулою: $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$ (R_i – відстані Me–O, \bar{R} – середня відстань Me–O, n – координаційне число) [6].

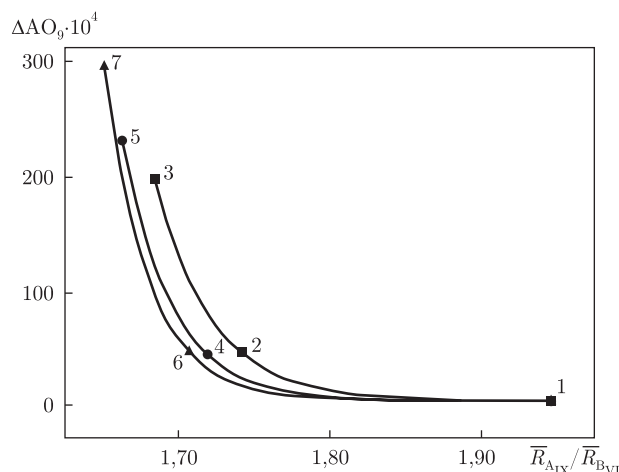


Рис. 3. Залежності ступенів деформації поліедрів $(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$ у ШПС деяких сполук типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ від співвідношення величин середніх кристалічних іонних радіусів атомів у А- й В-позиціях ШПС ($\bar{R}_{\text{AIX}}/\bar{R}_{\text{BVI}}$): 1 — $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$; 2 — $\text{Sr}_2\text{LaScTiO}_7$; 3 — $\text{Sr}_2\text{LaInTiO}_7$; 4 — $\text{Sr}_2\text{NdScTiO}_7$; 5 — $\text{Sr}_2\text{NdInTiO}_7$; 6 — $\text{Sr}_2\text{SmScTiO}_7$; 7 — $\text{Sr}_2\text{SmInTiO}_7$

дотитанатів $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ [7], зменшення розміру атомів РЗЕ у ШПС скандатотитанатів $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ не призводить до зростання величин $\Delta(\text{Sr,Ln})(2)\text{O}_9$.

Дорошування другого шару октаедрів TiO_6 в одношаровій ШПС Sr_2TiO_4 за схемою



практично не змінює Δ міжблочних поліедрів SrO_9 та октаедрів TiO_6 (табл. 3). Зіставлення ступенів деформації поліедрів MeO_n у двошаровій ШПС $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ та раніше синтезованих $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ [7] показало, що в цьому випадку дорошування другого шару октаедрів у одношаровому перовськітоподібному блоці титанату Sr_2TiO_4 перовськітами $\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_3$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Sc, In}$) призводить до значного збільшення ступеня деформованості ШПС (табл. 3) та відповідно до її дестабілізації. Найбільш імовірною причиною зазначеного вище зростання деформованості ШПС є зміна співвідношення параметрів перовськітоподібного блока ШПС та ґратки перовськіту ABO_3 . Так, якщо для пари $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 + \text{SrTiO}_3$ періоди a кристалічних ґраток обох сполук дуже близькі (відносна різниця 0,5%), то пари $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 + \text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_3$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Sc, In}$) характеризуються набагато більшою розмірною невідповідністю (зокрема, відносна різниця періодів a становить 4% для пари $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 + \text{LaScO}_3$ та 6% для пари

Таблиця 3. Ступені деформації поліедрів MeO_n (Δ) у ШПС деяких сполук типу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$

Сполука	Просторова група	Поліедр		
		інтервал значень $\Delta \cdot 10^4$		
Sr_2TiO_4 , за [8]	I4/mmm	—	SrO_9	TiO_6
		—	5	0,4
$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, за [9]	I4/mmm	SrO_{12}	SrO_9	TiO_6
		0,2	7	0,6
$\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ (Ln — La–Sm)	Fmmm	(Sr, Ln) O_{12}	(Sr,Ln) O_9	(Sc,Ti) O_6
		0,1–3,0	47–53	3–8
$\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ (Ln — La–Sm), за [7]	P4 ₂ /mnm	(Sr,Ln) O_{12}	(Sr,Ln) O_9	(In,Ti) O_6
		8–41	199–296	10–24

$\text{Sr}_2\text{TiO}_4 + \text{LaInO}_3$). Її зростання при переході від LnScO_3 до LnInO_3 повинно призводити до збільшення деформованості ШПС $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_7$, що дійсно підтверджується залежностями з рис. 3.

Таким чином, встановлено область існування скандатотитанатів $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$, проведено визначення їх шаруватої перовскітоподібної структури, проаналізовано особливості будови ШПС сполук $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_7$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Sc}, \text{In}$) та виявлено взаємозв'язок між їх складом і ступенем деформації ШПС.

1. Schaak R. E., Mallouk T. E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions // Chem. Mater. – 2002. – 14, No 4. – P. 1455–1471.
2. Александров К. С., Безносиков Б. В. Перовскиты. Настоящее и будущее. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 231 с.
3. Титов Ю. О., Слободяник М. С., Краєвська Я. А. Особливості утворення і ізоморфізм сполук Рудлесдена–Попера типу $\text{Sr}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{B} - \text{Sn}, \text{Ti}, n = 1, 2$) // Укр. хим. журн. – 2008. – 74, № 7. – С. 17–22.
4. Титов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я. та ін. Синтез та кристалічна структура шаруватих скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ // Доп. НАН України. – 2009. – № 3. – С. 155–161.
5. Марків В. Я., Білявіна Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. Другої міжнар. конф. “КФМ-97”, 14–16 жовт. 1997. – Львів: Вид-во наук. тов-ва ім. Т. Г. Шевченка, 1997. – С. 260–261.
6. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halogenides // Acta Crystallogr. – 1976. – A32, No 5. – P. 751–767.
7. Титов Ю. О., Білявіна Н. М., Марків В. Я. та ін. Синтез та кристалічна структура двошарових індотитанатів $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ // Доп. НАН України. – 2014. – № 6. – С. 120–125.
8. International Crystal Structure Database, card 20293.
9. Ruddlesden S. N., Popper P. The compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its structure // Acta Crystallogr. – 1958. – 11, No 1. – P. 54–55.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 05.08.2014

Ю. А. Титов, Н. Н. Белявіна, В. Я. Марків,
член-корреспондент НАН України **Н. С. Слободяник, В. В. Полубинский**

Синтез и кристаллическая структура слоистых скандатотитанатов $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$

Определена граница области со слоистой перовскитоподобной структурой (СПС) в ряду соединений типа $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$. Твердофазным синтезом из эквимольных смесей $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 + \text{LnScO}_3$ или $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7 + \text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ синтезированы новые скандатотитанаты $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) и методом Ритвельда определена их кристаллическая СПС. Установлена принадлежность СПС $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ к структурному типу $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (пр. гр. Fm $\bar{3}m$). Значения факторов достоверности R_B составляют 0,073–0,079. Проанализированы особенности СПС $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_7$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Sc}, \text{In}$) и показано что “доращивание” перовскитами $\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_3$ второго слоя октаэдров в перовскитоподобных блоках Sr_2TiO_4 дестабилизирует СПС.

Y. A. Titov, N. M. Belyavina, V. Ya. Markiv,

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanik, V. V. Polubinskii**

Synthesis and crystal structure of layer scandotitanates $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$

*The boundary of a region with layered perovskite-like structure (LPS) in the rows of $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ -type compounds is determined. The new scandotitanates $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) have been synthesized by the solid-phase sintering from equimolar mixtures $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 + \text{LnScO}_3$ or $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7 + \text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, and their crystal LPSs are determined by the Rietveld method. It is found that the LPS of $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ belong to the $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ -type structure (sp. gr. *Fmmm*). The final R_B values are equal to 0.073–0.079. The peculiarities of the LPS of $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ are analyzed and shown that the “adding” of the second layer of octahedrons in perovskite-like blocks of Sr_2TiO_4 by perovskites $\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_3$ destabilizes the LPS.*