

УДК 548.3:548.736.442.6

Б.В. БЕЗНОСИКОВ, К.С. АЛЕКСАНДРОВ

**СЛОИСТЫЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ КРИСТАЛЛЫ  
С ПАКЕТАМИ (A1+C1)**

Приведены результаты кристаллохимического анализа слоистых перовскитоподобных структур с двойными пакетами (A1+C1), представляющими собой комбинации анионных октаэдров с половинами вырожденных октаэдров (полуоктаэдрами). Приведены кристаллографические данные 56 возможных прафаз, из которых 54 — новые. Даны рекомендации к синтезу новых соединений.

**ВВЕДЕНИЕ**

Все многообразие прафаз слоистых перовскитоподобных структур (СЛПС) может быть представлено в виде комбинаций прорастания пакетов, состоящих из слоев октаэдров, пирамид, квадратов, унаследованных от структур типа перовскита, с несколькими десятками промежуточных блоков [ 1—5 ]. Обозначения пакетов и блоков взяты из этих публикаций. Термин прафаза, в соответствии с определением в [ 6 ], обозначает воображаемую фазу симметричной структуры, из которой с помощью небольших смещений атомов может быть получена структура исследуемого кристалла. Принцип геометрического конструирования прафаз СЛПС как структур прорастания прост и нагляден. Он позволяет определить общие и координационные формулы, симметрию, неискаженные пространственные группы, примерные размеры элементарных ячеек, а иногда и относительные координаты атомов вдоль главной оси.

Большинство прафаз СЛПС тетрагональные с пространственными группами  $I4/mmm$  и  $P4/mmm$ . В реальных кристаллах возможны искажения правильной структуры в зависимости от составов или термодинамических условий. На основе результатов анализа кристаллов с этими пространственными группами [ 7 ] можно построить модели искаженных фаз, в которых определяются направления смещения не только всех анионов, но и во многих случаях крупных катионов. Эти данные с учетом погасания рефлексов и размеров элементарных ячеек могут быть использованы в структурном анализе кристаллов.

Методом компоновки пакетов и блоков удается представить не только все известные структуры этого типа, но и построить сотни новых прафаз, что авторы и начали делать в работах [ 8—11 ]. Подобие построенных прафаз с реально существующими структурами подтверждает результативность такого метода прогнозирования.

Данная публикация посвящена прафазам, которые возможны с участием пакета, представляющего собой результат появления одной анионной вакансии в апикальной октаэдрической позиции двойного слоя перовскитных ячеек (см. центральную часть рисунка), или этот элемент структуры можно считать комбинацией

двух пакетов: один слой октаэдров — пакет A1, второй слой, содержащий анионную вакансию, — пакет C1. Поэтому авторы обозначили такой комбинированный



пакет суммой (A1+C1). На рисунке в общих химических и координационных формулах A, B — катионы, X, X' — анионы. Катионы B имеют координации от шести до двух (анионный октаэдр и последствия его вырождения), координационные числа катионов A от двенадцати до семи (кубооктаэдр и результаты его вырождения). В качестве аниона X вероятен кислород, аниона X' — крупный галоген (Cl, Br). В прафазах с участием блоков P2, P4, P6 возможны два варианта их ориентации при одинаковой симметрии кристаллов, поэтому на рисунке и в обозначениях этих блоков в таблицах введены символы (1) и (2).

### ВЕРОЯТНЫЕ ПРАФАЗЫ

Элементарная ячейка пакета (A1+C1) имеет одну анионную вакансию. С этой стороны возможно прорастание с блоками V1, G1, G2, Cs1 (см. верхнюю часть рисунка). С противоположной гранью пакета, содержащей в центре анион, возможно срастание блоков, представленных на нижней части рисунка. Таким образом, прафазы с пакетом (A1+C1) будут содержать по два типа блоков. С участием блоков, представленных на рисунке, возможно образование 56 прафаз. Пространственные группы симметрии, общие и координационные формулы сконструированных прафаз приведены в таблице, а визуально они представлены в работе [ 11 ].

Прафазы с пакетами (A1+C1) и двумя блоками

Блок\Пакет\Блок	Общая формула	Простран. группа	Z	Координационная формула
1	2	3	4	5
R1\A1+C1\V1 ✓	A <sub>5</sub> B <sub>4</sub> X <sub>12</sub>	I4/mmm	2	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> X <sub>12</sub>
Cu1\A1+C1\V1	A <sub>5</sub> B <sub>5</sub> X <sub>12</sub>	P4/mmm	1	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>II</sup> X <sub>12</sub>
Cu2\A1+C1\V1	A <sub>5</sub> B <sub>5</sub> X <sub>13</sub>	Pmmm	1	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>X</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>IV</sup> X <sub>13</sub>
F1\A1+C1\V1	A <sub>6</sub> B <sub>4</sub> X <sub>13</sub>	P4/mmm	1	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> X <sub>13</sub>
F2\A1+C1\V1	A <sub>7</sub> B <sub>4</sub> X <sub>14</sub>	I4/mmm	2	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> X <sub>14</sub>
P1\A1+C1\V1	A <sub>7</sub> B <sub>5</sub> X <sub>14</sub>	P4/mmm	1	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>II</sup> X <sub>14</sub>
P3\A1+C1\V1	A <sub>7</sub> B <sub>5</sub> X <sub>15</sub>	Pmmm	1	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VII</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>IV</sup> X <sub>15</sub>
P5\A1+C1\V1	A <sub>7</sub> B <sub>5</sub> X <sub>16</sub>	P4/mmm	1	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>4</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>3</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> X <sub>16</sub>
P2\A1+C1\V1	A <sub>6</sub> B <sub>5</sub> X <sub>13</sub>	I4/mmm	2	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>II</sup> X <sub>13</sub>
P4\A1+C1\V1	A <sub>6</sub> B <sub>5</sub> X <sub>14</sub>	Pmm2	2	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>X</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>IV</sup> X <sub>14</sub>
P6\A1+C1\V1	A <sub>6</sub> B <sub>5</sub> X <sub>15</sub>	P4mm	2	A <sup>XII</sup> <sub>3</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>3</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> X <sub>15</sub>
R1\A1+C1\G1 ✓	A <sub>6</sub> B <sub>4</sub> X <sub>14</sub>	P4/nmm	1	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> X <sub>14</sub>
Cu1\A1+C1\G1	A <sub>6</sub> B <sub>5</sub> X <sub>14</sub>	I4/mmm	2	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>II</sup> X <sub>14</sub>
Cu2\A1+C1\G1	A <sub>6</sub> B <sub>5</sub> X <sub>15</sub>	Pmmm	2	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>X</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>IV</sup> X <sub>15</sub>
F1\A1+C1\G1	A <sub>7</sub> B <sub>4</sub> X <sub>15</sub>	I4/mmm	2	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> X <sub>15</sub>
F2\A1+C1\G1	A <sub>8</sub> B <sub>4</sub> X <sub>16</sub>	P4/nmm	1	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> X <sub>16</sub>
P1\A1+C1\G1	A <sub>8</sub> B <sub>5</sub> X <sub>16</sub>	I4/mmm	2	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>II</sup> X <sub>16</sub>
P3\A1+C1\G1	A <sub>8</sub> B <sub>5</sub> X <sub>17</sub>	P2mm	2	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VII</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>IV</sup> X <sub>17</sub>
P5\A1+C1\G1	A <sub>8</sub> B <sub>5</sub> X <sub>18</sub>	I4/mmm	2	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>3</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> X <sub>18</sub>
P2\A1+C1\G1	A <sub>7</sub> B <sub>5</sub> X <sub>15</sub>	P4mm	1	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>II</sup> X <sub>15</sub>
P4\A1+C1\G1	A <sub>7</sub> B <sub>5</sub> X <sub>16</sub>	P2mm	1	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>X</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VII</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>IV</sup> X <sub>16</sub>
P6\A1+C1\G1	A <sub>7</sub> B <sub>5</sub> X <sub>17</sub>	P4mm	1	A <sup>XII</sup> <sub>3</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>3</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> X <sub>17</sub>
R1\A1+C1\G2	A <sub>7</sub> B <sub>4</sub> X <sub>16</sub>	I4/mmm	2	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>3</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> X <sub>16</sub>
Cu1\A1+C1\G2	A <sub>7</sub> B <sub>5</sub> X <sub>16</sub>	P4/mmm	1	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>3</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>II</sup> X <sub>16</sub>
Cu2\A1+C1\G2	A <sub>7</sub> B <sub>5</sub> X <sub>17</sub>	Pmmm	1	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>X</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>3</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>IV</sup> X <sub>17</sub>
F1\A1+C1\G2	A <sub>8</sub> B <sub>4</sub> X <sub>17</sub>	P4/mmm	1	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>3</sub> A <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> X <sub>17</sub>
F2\A1+C1\G2	A <sub>9</sub> B <sub>4</sub> X <sub>18</sub>	I4/mmm	2	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>3</sub> A <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> X <sub>18</sub>
P1\A1+C1\G2	A <sub>9</sub> B <sub>5</sub> X <sub>18</sub>	P4/mmm	1	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>3</sub> A <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>II</sup> X <sub>18</sub>

## О к о н ч а н и е т а б л и ц ы

1	2	3	4	5
P3\A1+C1\G2	A <sub>9</sub> B <sub>5</sub> X <sub>19</sub>	<i>Pmmm</i>	1	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>3</sub> A <sup>VII</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>IV</sup> X <sub>19</sub>
P5\A1+C1\G2	A <sub>9</sub> B <sub>5</sub> X <sub>20</sub>	<i>P4/mmm</i>	1	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>4</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>3</sub> B <sup>VI</sup> <sub>3</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> X <sub>20</sub>
P2\A1+C1\G2	A <sub>8</sub> B <sub>5</sub> X <sub>17</sub>	<i>P4mm</i>	2	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>3</sub> A <sup>VII</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>IV</sup> X <sub>17</sub>
P4\A1+C1\G2	A <sub>8</sub> B <sub>5</sub> X <sub>18</sub>	<i>Pmm2</i>	2	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>X</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>3</sub> A <sup>VII</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>IV</sup> X <sub>18</sub>
P6\A1+C1\G2	A <sub>8</sub> B <sub>5</sub> X <sub>19</sub>	<i>P4mm</i>	2	A <sup>XII</sup> <sub>3</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>3</sub> B <sup>VI</sup> <sub>3</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> X <sub>19</sub>
R1\A1+C1\Cs1	A <sub>6</sub> B <sub>4</sub> X <sub>12</sub> X'	<i>I4/mmm</i>	2	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> X <sub>12</sub> X'
Cu1\A1+C1\Cs1	A <sub>6</sub> B <sub>5</sub> X <sub>12</sub> X'	<i>P4/mmm</i>	1	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>IV</sup> X <sub>12</sub> X'
Cu2\A1+C1\Cs1	A <sub>6</sub> B <sub>5</sub> X <sub>13</sub> X'	<i>Pmmm</i>	1	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>X</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>IV</sup> X <sub>13</sub> X'
F1\A1+C1\Cs1	A <sub>7</sub> B <sub>4</sub> X <sub>13</sub> X'	<i>P4/mmm</i>	1	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VII</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> X <sub>13</sub> X'
F2\A1+C1\Cs1	A <sub>8</sub> B <sub>4</sub> X <sub>14</sub> X'	<i>I4/mmm</i>	2	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> X <sub>14</sub> X'
P1\A1+C1\Cs1	A <sub>8</sub> B <sub>5</sub> X <sub>14</sub> X'	<i>P4/mmm</i>	1	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>IV</sup> X <sub>14</sub> X'
P3\A1+C1\Cs1	A <sub>8</sub> B <sub>5</sub> X <sub>15</sub> X'	<i>Pmmm</i>	1	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VII</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>IV</sup> X <sub>15</sub> X'
P5\A1+C1\Cs1	A <sub>8</sub> B <sub>5</sub> X <sub>16</sub> X'	<i>P4/mmm</i>	1	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>4</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>3</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> X <sub>16</sub> X'
P2\A1+C1\Cs1	A <sub>7</sub> B <sub>5</sub> X <sub>13</sub> X'	<i>I4/mmm</i>	2	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>IV</sup> X <sub>13</sub> X'
P4\A1+C1\Cs1	A <sub>7</sub> B <sub>5</sub> X <sub>14</sub> X'	<i>P2mm</i>	2	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>X</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> A <sup>VII</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>IV</sup> X <sub>14</sub> X'
P6\A1+C1\Cs1	A <sub>7</sub> B <sub>5</sub> X <sub>15</sub> X'	<i>I4/mmm</i>	2	A <sup>XII</sup> <sub>3</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>3</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> X <sub>15</sub> X'

Примечания: ✓ — прафазы, которые реализованы за счет синтеза соединений. Z — число формульных единиц в элементарной ячейке структуры. В координационных формулах в верхних индексах приведены координационные числа катионов (КЧ).

## ИЗВЕСТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Кристаллов со структурами, содержащими комбинированный пакет (A1+C1), синтезировано мало. Нам известны три представителя такого типа: Ba<sub>2</sub>CaGd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>12</sub> [ 12 ], Ba<sub>2</sub>Eu<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>12</sub> [ 13 ], Ba<sub>2</sub>CaGd<sub>2,25</sub>Ce<sub>0,75</sub>Ti<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>14</sub> [ 14 ]. Первые два соединения изоструктурны и являются комбинацией R1\A1+C1\V1. В Ba<sub>2</sub>CaGd<sub>2,25</sub>Ce<sub>0,75</sub>Ti<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>14</sub> реализуется комбинация R1\A1+C1\G1. Будем считать, что эти два типа структур подтверждают возможность реализации и других прафаз с пакетом (A1+C1) среди окисных соединений.

На основе такого скудного экспериментального материала трудно найти кристаллохимические закономерности в образовании структур. Но используя результаты анализа других слоистых систем (особенно с пакетами типа C) [ 9 ], можно сделать ряд рекомендаций.

## РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ СИНТЕЗА НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Пакеты C1 образуют катионы B с невысокой валентностью: 2+ или 3+. Октаэдр в пакете (A1+C1) должен занимать катион более высокой валентности: 4+ или 5+. Высокозарядный катион стабилизирует пакеты. Катионы A имеют высокую координацию, они должны быть достаточно крупными. Одновалентные катионы в СЛПС встречаются редко. Наиболее подходящими оказываются 2- или 3-зарядные относительно крупные металлы. Присутствие в составах шестивалентных катионов B в октаэдрах тоже маловероятно, они малы по величине и будут стремиться к обособлению октаэдров. Поэтому можно резюмировать, что катионы в рассматриваемых системах должны иметь валентности: катионы A от 2+ до 3+; катионы B в октаэдрах 5+ или 4+, в полукктаэдрах 2+ или 3+.

Анализ баланса валентностей ионов в химических формулах прафаз с учетом вышеназванных условий показывает, что при двухвалентных анионах X (в оксидных системах) для всех прафаз с блоками типов V1, G1, G2 возможно образование стехиометрических соединений. В системах с блоками типа Cs1 ситуация сложнее,

не для всех составов удастся подобрать целочисленные коэффициенты при ионах. Но эти прафазы тоже вероятны. Блоки типов Cu, F, P способны содержать в себе анионные вакансии, и тому есть много примеров в других составах с этими блоками. СЛПС в нестехиометрических составах могут содержать как анионные, так и катионные вакансии.

Основываясь на составах известных СЛПС, можно ожидать, что катионами в полиэдрах C1 могут быть Cu, Ni, Fe, Co, Mn или смеси  $\text{Cu}_{1/2}\text{Al}_{1/2}$ ,  $\text{Cu}_{1/2}\text{Pb}_{1/2}$ ,  $\text{Cu}_{1/2}\text{Tl}_{1/2}$ ,  $\text{Cu}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}$ ,  $\text{Cu}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}$ . Комбинации октаэдр — полуоктаэдр могут быть реализованы составами NbCu, SbCu, TaCu, PbCu, TiCu, SnCu и даже InCu. В этих комбинациях медь можно частично замещать железом, кобальтом или марганцем.

С 4-валентными катионами известны соединения с  $\text{Ti}^{4+}$  (0,605),  $\text{Mn}^{4+}$  (0,53). В скобках — радиус катиона по Шеннону [ 15 ] в ангстремах. Для новых соединений подходят по величине катионы  $\text{Co}^{4+}$  (0,53),  $\text{Cr}^{4+}$  (0,54),  $\text{V}^{4+}$  (0,58),  $\text{Fe}^{4+}$  (0,585),  $\text{Ge}^{4+}$  (0,53).

Двенадцатикратную координацию среди катионов А могут иметь  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ . По размерам для этой позиции подходит двухвалентный свинец, но таких соединений среди СЛПС пока неизвестно. Свинец предпочитает входить в блоки типа Р. Необходимым условием образования СЛПС с блоком Cs1 является присутствие в составе соединения одного атома крупного одновалентного галогена (Cl, Br), в расчете на одну формульную единицу. Другие структуры с таким блоком рассмотрены нами в работе [ 10 ].

Блок типа G2 среди СЛПС встречается редко. Формула его  $\text{A}_2\text{X}_4$ . В известных соединениях они имеют составы:  $\text{Y}_{1,4}\text{Ce}_{1,6}$ ,  $\text{HoCe}_2$ ,  $\text{NdCe}_2$ . Катионы расположены в решетке статистически. Набор трехвалентных редкоземельных металлов можно расширить, а  $\text{Ce}^{4+}$  замещать  $\text{Pr}^{4+}$ .

Вот и все "подсказки", которые мы можем сделать в помощь тем, кто будет синтезировать новые соединения. Выбор же конкретных составов должен определяться ожидаемыми физическими свойствами новых кристаллов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, сконструировано 56 прафаз с пакетом (A1+C1), 54 из них новые. Определены общие химические и координационные формулы вероятных соединений, правильные пространственные группы. В рассмотренных системах есть возможность синтезировать и исследовать большое количество новых кристаллов.

Работы по данной тематике выполняются при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 96-15-96790, 99-02-17375), и гранта INTAS 97-10177.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров К.С., Безносилов Б.В. Иерархия и архитектура перовскитоподобных кристаллов. — Красноярск: ИФ СО РАН, 1996. — 52 с. — (Препринт № 769 Ф.)
2. Александров К.С., Безносилов Б.В. Перовскитоподобные кристаллы. — Новосибирск: Наука. СП РАН, 1997. — 216 с.
3. Александров К.С., Безносилов Б.В. // Кристаллография. — 1997. — **42**, № 4. — С. 613 — 623.
4. Александров К.С., Безносилов Б.В. // Физика твердого тела. — 1997. — **39**, № 5. — С. 785 — 808.
5. Tokura Y., Arima T. // Japan. J. Appl. Phys. — 1990. — **29**, N 11. — P. 2388 — 2402.
6. Физика твердого тела: энциклопедический словарь / Гл. ред. В.Г. Барьяхтар. — Киев: Наукова думка, 1998. — Т. 2. — 664 с.
7. Александров К.С. Структурные фазовые переходы в слоистых перовскитоподобных кристаллах. // Кристаллография. — 1995. — **40**, № 2. — С. 279 — 301. — (Препринт № 748 Ф. — Красноярск. — ИФ СО РАН, 1994. — 48 с.)

8. Безносиков Б.В., Александров К.С. Перовскитоподобные кристаллы ряда Руддлсдена—Поппера. // Кристаллография. – 2000. – **45**, № 5. – (Препринт № 786 Ф. – Красноярск: ИФ СО РАН, 1998. – 48 с.)
9. Безносиков Б.В., Александров К.С. Слоистые перовскитоподобные кристаллы с двумя типами блоков. // Там же. – 2000. (в печати). – (Препринт № 791 Ф. – Красноярск. – ИФ СО РАН, 1998. – 52 с.)
10. Безносиков Б.В., Александров К.С. Слоистые перовскитоподобные кристаллы с блоками типа CsCl. – Красноярск: ИФ СО РАН, 1999. – 36 с. – (Препринт № 794 Ф.)
11. Безносиков Б.В., Александров К.С. Слоистые перовскитоподобные кристаллы с пакетами (A1+C1). – Красноярск: ИФ СО РАН, 1999. – 36 с. – (Препринт № 795 Ф.)
12. Fukuoka A., Adachi S., Sugano T. et al. // Physica C. – 1994. – **231**. – P. 372 – 376.
13. Hervieu M., Michel C., Genouel R. et al. // J. Solid State Chem. – 1995. – **115**, N 1. – P. 1 – 6.
14. Rukang Li., Dong Chen, Yang Li // Physica C. – 1995. – **247**, N 1. – P. 62 – 66.
15. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. – 1976. – **A32**, N 5. – P. 751 – 767.

*Институт физики СО РАН,  
Красноярск  
E-mail: aleks@iph.krasnoyarsk.su*

*Статья поступила  
2 ноября 1999 г.*