

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.3:548.736.442.6

**Б.В. Безносиков, К.С. Александров****ПРОГНОЗ ПРАФАЗ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СТРУКТУР С КАТИОННЫМИ ВАКАНСИЯМИ\***

Строение слоистых кристаллов можно идеализировать, сведя к симметричным прафазам. Термин прафаза, в соответствии с определением в [2], обозначает воображаемую фазу симметричной структуры, из которой с помощью небольших смещений атомов может быть получена данная структура кристалла. Как правило — это высокотемпературная фаза. Минерал перовскит  $\text{CaTiO}_3$ , согласно определителю минералов [3], практического значения не имеет, однако считается прародителем огромного структурного семейства кристаллов, представители которого широко исследуются и имеют практическое применение. Многие соединения, содержащие элементы этой структуры, получили название перовскитоподобных. Оказалась популярной идея разделения перовскитоподобных структур на слои в зависимости от желания авторов объяснить физические свойства кристаллов [4—8]. Но более общим следует считать подход, когда в основу систематики слоистых структур положена их перовскитоподобность [9]: выделение в рассматриваемых структурах перовскитоподобных пакетов. В этом случае остальные атомы, составляющие структуру, можно считать промежуточными блоками.

Итак, мы представляем слоистые перовскитоподобные структуры (СЛПС), состоящими из двух частей. Основой является пакет — это элемент структуры, унаследованный от прототипа и содержащий максимальное число слоев анионных октаэдров, пирамид, квадратов как последствий вырождения этих октаэдров. При заполнении анионных вакансий атомами пакет мысленно можно достроить до  $n$  слоев структуры типа перовскита. Второй частью является блок — промежуточный элемент структуры, расположенный между двумя пакетами. Блоки в ряде случаев можно считать элементами других структур, например,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CaF}_2$ , а иногда результатом вырождения слоя перовскитных ячеек.

Все слоистые перовскитоподобные кристаллы удобно рассматривать как системы прорастания пакетов и блоков. Внешние слои атомов в пакетах и блоках являются общими. Структуры, содержащие одинаковые пакеты, но разные блоки, считаем родственными, что соответствует принципам, изложенным в работе [10]. Методом компоновки пакетов и блоков удается представить не только все известные СЛПС, но и построить сотни новых прафаз, что авторы и начали делать в работах [9, 11—19].

Что дают построенные прафазы? 1) Визуальное представление о структуре; 2) вывод общих химических и координационных формул соединений; 3) определение правильных пространственных групп симметрии; 4) на основании рисунков прафаз можно определить относительные размеры элементарных ячеек, а иногда и примерные координаты атомов.

Подобие построенных прафаз с реально существующими структурами подтверждает результативность такого метода конструирования. СЛПС в зависимости от химического состава и термодинамических условий могут иметь более низкую симметрию, чем прогнозируемые (чаще тетрагональные) прафазы. Таким образом, каждая прафаза может быть родоначальницей семейства новых кристаллов. С другой стороны, в некоторых химических составах она может быть и недостижимой.

---

\* Подробнее результаты этой работы изложены в препринтах [1], которые могут быть высланы авторами после запроса по адресу: 660036, Россия, Красноярск, Академгородок, Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

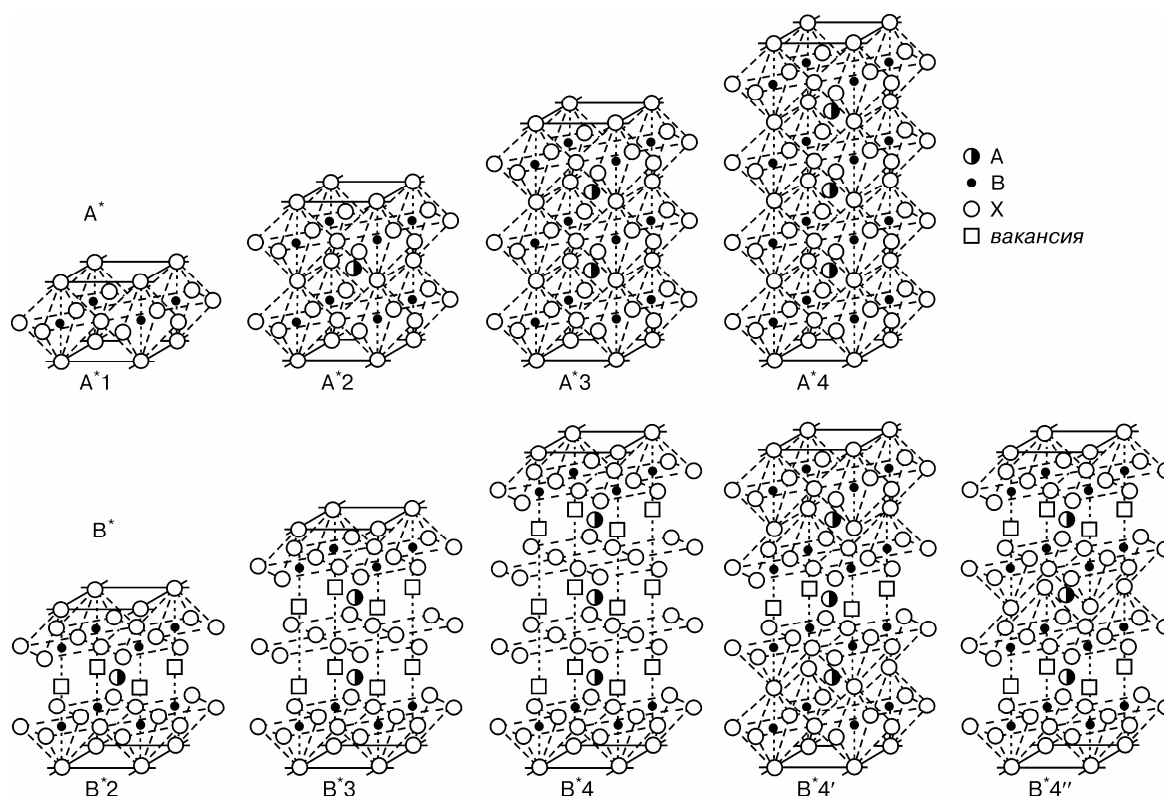


Рис. 1. Катион-дефицитные пакеты A\* и B\*

**Прафазы с катионными вакансиями на границах пакетов с блоками.** На рис. 1 представлены два типа пакетов, имеющие на граничных поверхностях катионные вакансии. Это пакеты A\* и B\*. Пакет A\* является комбинацией двух структур: перовскита и ReO<sub>3</sub>. Наружные слои октаэдров подобны ReO<sub>3</sub>, внутренние — перовскиту. Пакеты типа B\* во внутренних частях, так же как пакеты B [1, 9], содержат анионные вакансии. В синтезированных соединениях известны пакеты типов A\*1, A\*2, A\*3. На наш взгляд, не исключается и существование структур с пакетами типа B\*.

На рис. 2 приведены три типа блоков, согласующиеся с пакетами A\* и B\*. Известны структуры с блоком Cs'1. Это довольно многочисленные однослойные кристаллы типа TlAlF<sub>4</sub> среди фторидов [9] и недавно синтезированные RbLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [20] и RbCa<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>10</sub> [21], содержащие двойные и тройные слои октаэдров. Тетрагональная фаза таких кристаллов, P4/mmm, Z=1, устойчива при высокой температуре. При охлаждении в кристаллах происходят ротационные структурные фазовые переходы [22, 23]. Синтезированы два соединения, LiLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (I4/mmm) и LiCa<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (I4/mmm) [21], в которых пакеты имеют по два и три слоя октаэдров, а блок построен по принципу антиперовскита (тип G'1).

Блок G'2 пока гипотетический, построен нами на основании блоков G'1 и G2 [1] и представляющий собой элементы структуры антифлюорита.

Вероятные и известные прафазы, полученные комбинацией пакетов A\*, B\* с блоками G'1, G'2, Cs'1, приведены в таблице.

В таблице приведены данные для 20 новых вероятных прафаз рассматриваемого типа. Они характеризуются двумя пространственными группами I4/mmm и P4/mmm, но имеют различный ассортимент атомов. А если учесть возможность реализации искаженных фаз, которые мо-

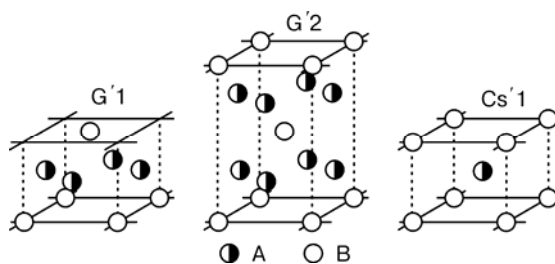


Рис. 2. Блоки, совместимые с пакетами A\* и B\*

## Прафазы с одним типом промежуточных блоков и пакетами типов A\*, B\*

Общая формула	Блок\пакет	Пространств. группа	Z	Координационная формула
ABX <sub>4</sub>	Cs'1\A*1 ✓	P4/mmm	1	A <sup>VIII</sup> B <sup>VI-1</sup> X <sub>4</sub>
A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> X <sub>6</sub>	Cs'1\B*2	P4/mmm	1	A <sup>VIII-2</sup> A <sup>VIII</sup> B <sub>2</sub> <sup>V-1</sup> X <sub>6</sub>
A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> X <sub>7</sub>	Cs'1\A*2 ✓	P4/mmm	1	A <sup>XII</sup> A <sup>VIII</sup> B <sub>2</sub> <sup>VI-1</sup> X <sub>7</sub>
A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> X <sub>6</sub>	G'1\B*2	I4/mmm	2	A <sup>VIII-2</sup> A <sub>2</sub> <sup>IV-2</sup> B <sub>2</sub> <sup>V-1</sup> X <sub>6</sub>
A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> X <sub>7</sub>	G'1\A*2 ✓	I4/mmm	2	A <sup>XII</sup> A <sub>2</sub> <sup>IV-2</sup> B <sub>2</sub> <sup>VI-1</sup> X <sub>7</sub>
A <sub>3</sub> B <sub>3</sub> X <sub>8</sub>	Cs'1\B*3	P4/mmm	1	A <sub>2</sub> <sup>VIII-2</sup> A <sup>VIII</sup> B <sub>2</sub> <sup>V-1</sup> B <sup>IV-1</sup> X <sub>8</sub>
A <sub>3</sub> B <sub>3</sub> X <sub>10</sub>	Cs'1\A*3 ✓	P4/mmm	1	A <sub>2</sub> <sup>XII</sup> A <sup>VIII</sup> B <sub>3</sub> <sup>VI-1</sup> X <sub>10</sub>
A <sub>4</sub> B <sub>3</sub> X <sub>8</sub>	G'1\B*3	I4/mmm	2	A <sub>2</sub> <sup>VIII-2</sup> A <sub>2</sub> <sup>IV-2</sup> B <sub>2</sub> <sup>V-1</sup> B <sup>IV-1</sup> X <sub>8</sub>
A <sub>4</sub> B <sub>3</sub> X <sub>10</sub>	G'1\A*3 ✓	I4/mmm	2	A <sub>2</sub> <sup>XII</sup> A <sub>2</sub> <sup>IV-2</sup> B <sub>3</sub> <sup>VI-1</sup> X <sub>10</sub>
A <sub>4</sub> B <sub>4</sub> X <sub>10</sub>	Cs'1\B*4	P4/mmm	1	A <sub>3</sub> <sup>VIII-2</sup> A <sup>VIII</sup> B <sub>2</sub> <sup>V-1</sup> B <sub>2</sub> <sup>VI-1</sup> X <sub>10</sub>
A <sub>4</sub> B <sub>4</sub> X <sub>11</sub>	Cs'1\B*4''	P4/mmm	1	A <sub>3</sub> <sup>VIII-2</sup> A <sup>VIII</sup> B <sub>4</sub> <sup>IV-1</sup> X <sub>11</sub>
A <sub>4</sub> B <sub>4</sub> X <sub>12</sub>	Cs'1\B*4'	P4/mmm	1	A <sub>3</sub> <sup>VIII-2</sup> A <sup>VIII</sup> B <sub>2</sub> <sup>VI-1</sup> B <sub>2</sub> <sup>V-1</sup> X <sub>12</sub>
A <sub>4</sub> B <sub>4</sub> X <sub>13</sub>	Cs'1\A*4	P4/mmm	1	A <sub>3</sub> <sup>XII</sup> A <sup>VIII</sup> B <sub>4</sub> <sup>VI-1</sup> X <sub>13</sub>
A <sub>5</sub> B <sub>2</sub> X <sub>7</sub>	G'2\B*2	P4/mmm	1	A <sup>VIII</sup> A <sub>4</sub> <sup>IV-2</sup> B <sub>2</sub> <sup>V-1</sup> X <sub>7</sub>
A <sub>5</sub> B <sub>2</sub> X <sub>8</sub>	G'2\A*2	P4/mmm	1	A <sup>XII</sup> A <sub>4</sub> <sup>IV-2</sup> B <sub>2</sub> <sup>VI-1</sup> X <sub>8</sub>
A <sub>5</sub> B <sub>4</sub> X <sub>10</sub>	G'1\B*4	I4/mmm	2	A <sub>3</sub> <sup>VIII-2</sup> A <sub>2</sub> <sup>IV-2</sup> B <sub>2</sub> <sup>V-1</sup> B <sub>2</sub> <sup>IV-1</sup> X <sub>10</sub>
A <sub>5</sub> B <sub>4</sub> X <sub>11</sub>	G'1\B*4''	I4/mmm	2	A <sup>XII</sup> A <sub>2</sub> <sup>VIII-2</sup> A <sub>2</sub> <sup>IV-1</sup> B <sub>4</sub> <sup>V-1</sup> X <sub>11</sub>
A <sub>5</sub> B <sub>4</sub> X <sub>12</sub>	G'1\B*4'	I4/mmm	2	A <sub>2</sub> <sup>XII</sup> A <sup>VIII-2</sup> A <sub>2</sub> <sup>IV-1</sup> B <sub>2</sub> <sup>VI-1</sup> B <sub>2</sub> <sup>V-1</sup> X <sub>12</sub>
A <sub>5</sub> B <sub>4</sub> X <sub>13</sub>	G'1\A*4	I4/mmm	2	A <sub>3</sub> <sup>XII</sup> A <sub>2</sub> <sup>IV-1</sup> B <sub>4</sub> <sup>VI-1</sup> X <sub>13</sub>
A <sub>6</sub> B <sub>3</sub> X <sub>9</sub>	G'2\B*3	P4/mmm	1	A <sup>VIII</sup> A <sub>4</sub> <sup>IV-2</sup> B <sub>2</sub> <sup>V-1</sup> B <sup>IV-1</sup> X <sub>9</sub>
A <sub>6</sub> B <sub>3</sub> X <sub>11</sub>	G'2\A*3	P4/mmm	1	A <sub>2</sub> <sup>XII</sup> A <sub>4</sub> <sup>IV-2</sup> B <sub>3</sub> <sup>VI-1</sup> X <sub>11</sub>
A <sub>7</sub> B <sub>4</sub> X <sub>11</sub>	G'2\B*4	P4/mmm	1	A <sub>3</sub> <sup>VIII</sup> A <sub>4</sub> <sup>IV-2</sup> B <sub>2</sub> <sup>V-1</sup> B <sub>2</sub> <sup>IV-1</sup> X <sub>11</sub>
A <sub>7</sub> B <sub>4</sub> X <sub>12</sub>	G'2\B*4''	P4/mmm	1	A <sup>XII</sup> A <sub>2</sub> <sup>VIII-2</sup> A <sub>4</sub> <sup>IV-2</sup> B <sub>2</sub> <sup>V-1</sup> B <sub>2</sub> <sup>IV-1</sup> X <sub>12</sub>
A <sub>7</sub> B <sub>4</sub> X <sub>13</sub>	G'2\B*4'	P4/mmm	1	A <sub>2</sub> <sup>XII</sup> A <sup>VIII-2</sup> A <sub>4</sub> <sup>IV-2</sup> B <sub>2</sub> <sup>VI-1</sup> B <sub>2</sub> <sup>V-1</sup> X <sub>13</sub>
A <sub>7</sub> B <sub>4</sub> X <sub>14</sub>	G'2\A*4	P4/mmm	1	A <sub>3</sub> <sup>XII</sup> A <sub>4</sub> <sup>IV-2</sup> B <sub>4</sub> <sup>VI-1</sup> X <sub>14</sub>

Примечания: ✓ — фазы, для которых известны представители. A, B — катионы, X — анион. Z — число формульных единиц в элементарной ячейке. В координационных формулах (в верхних индексах) приведены координационные числа катионов (КЧ). КЧ = 12(XII) — кубооктаэдр. КЧ = 8(VIII) — координация, близкая к кубической, блок Cs'1. КЧ = 8(VIII-2) — координация, близкая к кубической (куб вытянут вдоль главной оси). КЧ = 6(VI-1) — октаэдр. КЧ = 5(V-1) — тетрагональная призма или полуоктаэдр. КЧ = 4(IV-1) — анионный квадрат. КЧ = 4(IV-2) — тетраэдр.

гут быть получены из тетрагональных прафаз с пространственными группами I4/mmm и P4/mmm [24], то число вероятных новых кристаллов возрастает в несколько раз. В этой статье и в работах, опубликованных ранее [11—19], приведены общие химические и координаци-

онные формулы, правильные данные о пространственных группах (в препринтах — рисунки) для двух сотен возможных новых прафаз слоистых перовскитоподобных соединений. Ассортимент прафаз рассмотренными системами не ограничивается. Возможны и другие прафазы, более сложные по комбинациям чередования структурных элементов.

Работы по данной тематике выполняются в лаборатории кристаллофизики Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты: 00-15-96790, 99-02-17375), гранта INTAS 97-10177.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Безносиков Б.В., Александров К.С. Классификация и прогноз прафаз слоистых перовскитоподобных структур. — Красноярск: ИФ СО РАН. — 2000. — (52+40) с. — (Препринты № 800 Ф и № 801 Ф).
2. Физика твердого тела: энциклопедический словарь. / Гл. ред. В.Г. Барьяхтар. — Киев: Наук. думка, 1998. — Т. 2. — 644 с.
3. Юбельт Р. Определитель минералов. Пер. с нем. — М.: "Мир", 1978. — 328 с.
4. Tokura Y., Arima T. // Japan. J. Appl. Phys. — 1990. — **29**, № 11. — P. 2388 — 2402.
5. Miyazaki Y., Yamahe H., Ohnishi N. et al. // Physica C. — 1992. — **198**. — P. 7 — 13.
6. Li R. // Appl. Phys. Commun. — 1992. — **11**. — P. 295 — 316.
7. Молчанов В.Н., Симонов В.И. // Кристаллография. — 1999. — **44**, № 6. — С. 1041 — 1048.
8. Dussarrat S. // Solid State Ionics. — 1998. — **108**, № 1—4. — P. 165 — 173.
9. Александров К.С., Безносиков Б. В. Перовскитоподобные кристаллы. — Новосибирск: Наука СО РАН, 1997. — 216 с.
10. Смирнова Н.Л., Ползиков С.Д., Реброва Н.А. // Кристаллография. — 1973. — **18**, № 6. — С. 1182 — 1191.
11. Безносиков Б.В., Александров К.С. Слоистые октаэдрические структуры. Фазы Ауривиллиуса. — Красноярск: ИФ СО РАН, 1994. — 24 с. (Препринт № 753 Ф).
12. Александров К.С., Безносиков Б. В. // Кристаллография. — 1997. — **42**, № 4. — С. 613 — 623.
13. Александров К.С., Безносиков Б. В. // Физика твердого тела. — 1997. — **39**, № 5. — С. 785 — 808.
14. Aleksandrov K.S., Beznosikov B. // J. Korean. Phys. Soc. — 1998. — **32**. — P. 1790 — 1792.
15. Безносиков Б.В., Александров К.С. Слоистые перовскитоподобные кристаллы с двумя типами блоков. — Красноярск: ИФ СО РАН, 1998. — 52 с. (Препринт № 791 Ф)
16. Безносиков Б.В., Александров К.С. // Кристаллография. — 2000. — **45**, № 5. — С. 864 — 870.
17. Aleksandrov K.S., Beznosikov B. // Ferroelectrics. — 1999. — **226**. — P. 1 — 9.
18. Безносиков Б.В., Александров К.С. // Кристаллография. — 2001. — **46**, № 1. — С. 98 — 104.
19. Безносиков Б.В., Александров К.С. // Журн. структур. химии. — 2000. — **41**, № 6. — С. 1213 — 1218.
20. Honma T., Toda K., Ye Z.G., Sato M. // J. Phys. Chem. Solids. — 1998. — **59**, N 8. — P. 1187 — 1193.
21. Toda K., Sato M. // J. Mater. Chem. — 1996. — **6**, № 6. — P. 1067 — 1071.
22. Fourquet J.L., Plet F., Courbion G. et al. // Rev. Chem. Miner. — 1979. — **16**. — P. 490 — 500.
23. Nouet J., Pannetier J., Fourquet J.L. // Acta. Crystallogr. — 1981. — **B37**, N 1. — P. 32 — 34.
24. Александров К.С. // Кристаллография. — 1995. — **40**, № 2. — С. 279 — 301.

Институт физики СО РАН  
Красноярск  
E-mail: [aleks@iph.krasnoyarsk.su](mailto:aleks@iph.krasnoyarsk.su)

Статья поступила  
3 мая 2001 г.