

---

**ИНСТИТУТ  
ФИЗИКИ**



**им. Л.В.Киренского**

---

Безносиков Б. В.  
Александров К. С.

СЛОИСТЫЕ  
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ  
КРИСТАЛЛЫ С ПАКЕТАМИ  
(A1 + C1)

---

**Препринт 795Ф**  
**Красноярск, 1999**

Приведены результаты кристаллохимического анализа слоистых перовскитоподобных структур (СЛПС) с двойными пакетами (A1+C1), представляющими собой комбинации анионных октаэдров с половинами вырожденных октаэдров (полуоктаэдрами). Определены некоторые закономерности образования структур и результаты конструирования новых прафаз. Приведены рисунки 56 возможных прафаз, из которых 54 – новые.

<b>Оглавление</b>	<b>стр.</b>
1. Предисловие	2
2. Введение	3
3. Вероятные прафазы	4
4. Известные соединения	28
5. Рекомендации для синтеза новых соединений	30
6. Заключение	31
7. Литература	32

© Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН

Часть материала препринта опубликована в статье:

Безносиков Б.В., Александров К.С. Слоистые перовскитоподобные кристаллы с пакетами (A1 + C1). // Журнал структурной химии. 2000. Т. 41, № 6. С. 1213–1218.

Электронная версия препринта оформлена в 2002 г. Поэтому в текст и в список литературы внесены некоторые дополнения.

*Работы по данной тематике выполняются в лаборатории кристаллофизики Института физики СО РАН при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты: 96–15–96700, 99–02–17375), грант INTAS 97–10177.*

## **1. Предисловие**

Говорят один рисунок стоит тысячи слов, но при условии, что рисунок хороший [1]. Существует форма представления информации наглядная, броская, понятная всем. Такой формой является графика. В работах по исследованию строения кристаллов визуализация результатов исследования имеет первостепенное значение. Хорошим примером тому являются иллюстрации структур в классических книгах Н.В. Белова [2–4], И. Нарай–Сабо [5], А. Уэллса [6], выполненные художниками профессионалами. В журнальных статьях, излагающих результаты исследования структур, наглядное изображение их встречается очень редко. Часто таблицы координат атомов не совпадают с изображениями структур, т.к. выполняются разными людьми. Поэтому, чтобы понять структуры, сравнить их друг с другом, найти кристаллохимические закономерности в

строении, одному из авторов этой публикации пришлось изобразить на бумаге не одну сотню, а может быть и тысячу структур, используя различные графические приемы. Поэтому заключительная часть результатов в этой публикации представлена зрительным рядом.

*Положительным результатам в данной кропотливой работе этот автор обязан преподавателям черчения и начертательной геометрии Института стали (г. Москва, 1948–50 г.г.), Е.А. Гайдуковой, хирургу–офтальмологу центра микрохирургии глаза (г. Красноярск, 1998 г.) и комплекту немецких чертежных инструментов “Skribent”.*

Для наглядного представления тетрагональных и псевдотетрагональных прафаз слоистых перовскитоподобных структур подходят методы пространственного изображения. Но, чтобы атомы на проекциях не закрывали друг друга, углы между координатными осями пришлось делать нестандартными, а масштаб по одной из осей уменьшать в два раза.

## 2. Введение

Все многообразие 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 [7–10]. Обозначения пакетов и блоков взяты из этих публикаций и работы [11]. Методом компоновки пакетов и блоков удастся представить не только все известные структуры этого типа, но и построить сотни новых прафаз. Что авторы и начали делать в работах [12–16]. Подобие построенных прафаз с реально существующими структурами подтверждает результативность такого метода прогнозирования. СЛПС в зависимости от химического состава и термодинамических условий могут иметь более низкую симметрию, чем прогнозируемые (тетрагональные) прафазы.

Данная публикация посвящена прафазам, которые возможны с участием пакета, представляющего собой результат появления анионной вакансии в апикальной октаэдрической позиции двойного слоя перовскитных ячеек (см. центральную часть рис. 1). Такой пакет можно считать комбинацией двух пакетов: один слой октаэдров – обозначаемый как  $A_1$ , второй слой, содержащий анионную вакансию, принято обозначать –  $C_1$ . Поэтому авторы окрестили такой пакет суммой ( $A_1+C_1$ ).

*На рисунках, в общих химических и координационных формулах  $A$ .  $B$  – катионы,  $X$  – анионы.*

В прафазах с участием блоков  $P_2$ ,  $P_4$ ,  $P_6$  вероятно два варианта их ориентации при одинаковой симметрии кристаллов. Поэтому на рис. 1 и в обозначениях этих блоков введены символы (1) и (2).

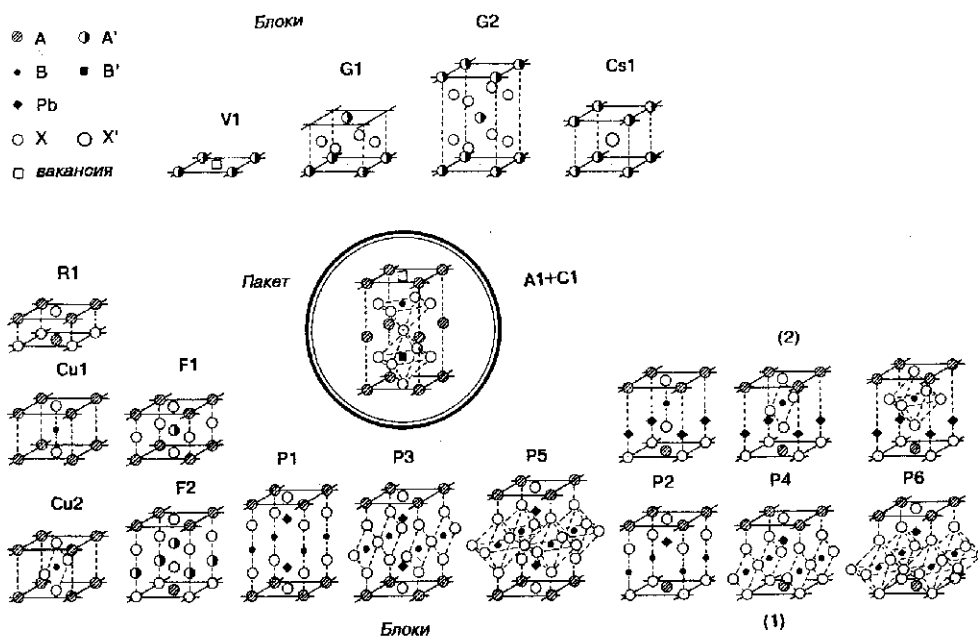


Рис. 1. Пакет (A1+C1) и согласующиеся с ним блоки

### 3. 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 рис. 1). С противоположной гранью пакета, содержащей в центре анион, возможно срастание с блоками, представленными на нижней части рис. 1. Таким образом прафазы, содержащие пакет (A1+C1), будут содержать по два типа блоков. С участием блоков, представленных на рис. 1, возможно образование 56 прафаз. Пространственные группы симметрии, общие и координационные формулы сконструированных прафаз приведены в таблице 1, а визуально они представлены на рис. 3. Относительный масштаб рисунков структур примерно одинаков.

Все многообразие слоистых перовскитоподобных структур реализовано небольшим числом координационных многогранников. В рассматриваемых структурах их тринадцать типов.

Катион В имеет четыре координации:

КЧ = 6 (VI) – октаэдр (КЧ – координационное число). И как результат вырождения октаэдра:

КЧ = 5 (V) – полуоктаэдр, тетрагональная пирамида. Эти два полиэдра есть во всех прафазах, как результат присутствия пакета (A1+C1).

КЧ = 4 (IV) – квадрат.

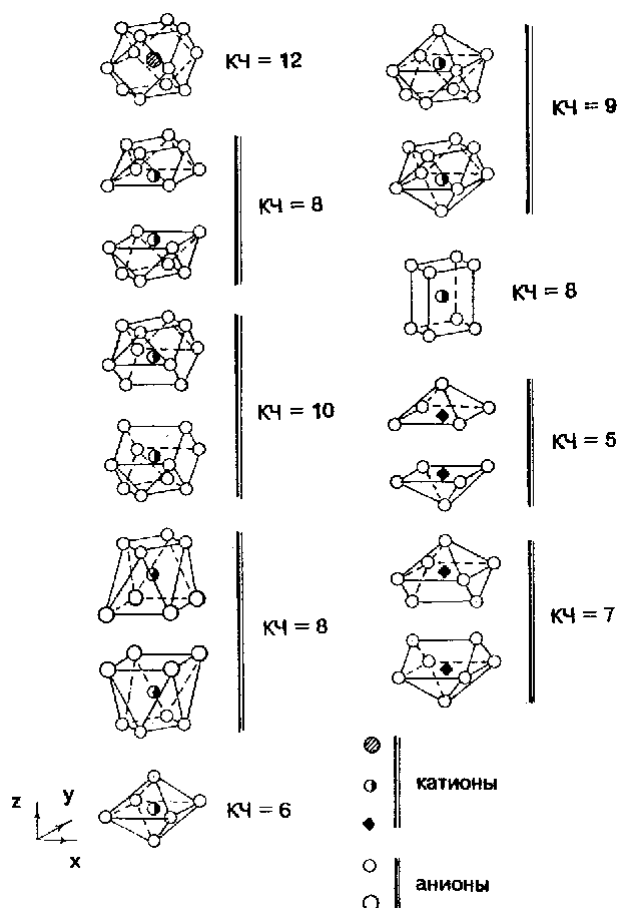


Рис. 2. Координационные полиэдры вокруг катиона А.

КЧ = 2 (II) – гантель.

Координация катиона А разнообразней (см. рис. 2).

КЧ = 12 (XII) – кубookтаэдр, присутствует во всех рассматриваемых прафазах. Ряд координационных полиэдров можно представить как результат вырождения таких кубookтаэдров.

КЧ = 8 (VIII) – половина кубookтаэдра (один из трех вариантов). Встречается редко в составах с блоками Cu1 и P2, когда анионное окружение катиона В – гантель.

КЧ = 10 (X) – можно представить, если из одного основания кубookтаэдра убрать два противоположных аниона. Встречается редко, в составах с блоками Cu2 и P4, когда один из катионов В имеет квадратное окружение.

КЧ = 9 (IX) – это комбинация половины кубookтаэдра с тетрагональной пирамидой. Встречается почти во всех составах, кроме фаз с блоками Cu1 и

Cu2.

КЧ = 8 (VIII) – (второй вариант) окружение катиона А близко к кубическому. Отсутствует в составах с блоками Cs1. В фазах с блоками V1 таких полиэдров в каждой элементарной ячейке содержится по одному; с блоками G1 – по два; с блоками G2 – по три.

КЧ = 8 (VIII) – (третий вариант). Полиэдр содержит два сорта анионов, по форме близок к свернутому кубу или к первому варианту реализации КЧ = 8, в котором катион А сместился в середину его вдоль главной оси. Встречается только в составах с блоком Cs1.

КЧ = 6 (VI) – октаэдр, сжатый вдоль главной оси.

КЧ = 5 (V) – тетрагональная пирамида или полуоктаэдр, тоже сжатые вдоль главной оси.

КЧ = 7 (VII) = 5+2 – тетрагональная пирамида плюс два аниона со стороны основания. Последние три координационных полиэдра присутствуют нечасто.

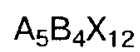
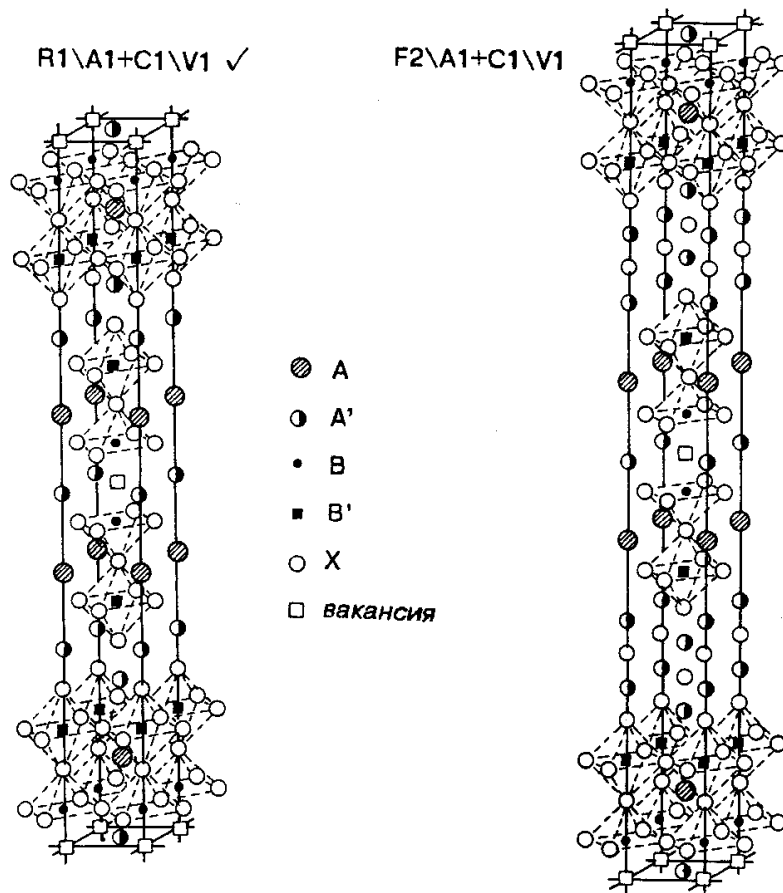
**Таблица 1.** Прафазаы с пакетами (A1+C1) и двумя блоками (сгруппированы по типам вторых блоков, первые блоки чередуются по рис. 1)

**Примечания:** ✓ – галочкой отмечены графазы, которые реализованы за счет синтеза соединений. Z – число формульных единиц в элементарной ячейке структуры. В координационных формулах в верхних индексах приведены координационные числа катионов.

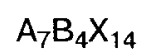
Блок\Пакет\Блок	Общая формула	Пространств. группа	Z	Координационная формула
R1\A1+C1\V1 ✓	A <sub>5</sub> B <sub>4</sub> X <sub>12</sub>	I4/mmm	2	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> X <sub>12</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> <sub>2</sub> 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> <sub>2</sub> 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> <sub>2</sub> 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> <sub>2</sub> 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>VI</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> <sub>2</sub> 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> <sub>2</sub> 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>13</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>13</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> <sub>2</sub> 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> <sub>2</sub> 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> <sub>2</sub> 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> <sub>2</sub> 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>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>VI</sup> <sub>2</sub> B <sup>V</sup> <sub>2</sub> B <sup>II</sup> <sub>2</sub> 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> <sub>2</sub> 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> <sub>2</sub> 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> <sub>2</sub> 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> <sub>2</sub> X <sub>18</sub>
P3\A1+C1\G2	A <sub>9</sub> B <sub>5</sub> X <sub>19</sub>	Pmmm	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> <sub>2</sub> X <sub>19</sub>
P5\A1+C1\G2	A <sub>9</sub> B <sub>5</sub> X <sub>20</sub>	P4/mmm	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>	P4mm	2	A <sup>XII</sup> <sub>2</sub> A <sup>IX</sup> <sub>2</sub> A <sup>VIII</sup> <sub>3</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> <sub>2</sub> X <sub>17</sub>
P4\A1+C1\G2	A <sub>8</sub> B <sub>5</sub> X <sub>18</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>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> <sub>2</sub> X <sub>18</sub>

P6\A1+C1\G2	$A_8B_5X_{19}$	$P4mm$	2	$A^{XII}_3A^{IX}_2A^{VIII}_3B^{VI}_3B^V_2X_{19}$
R1\A1+C1\Cs1	$A_6B_4X_{12}X'$	$I4/mmm$	2	$A^{XII}_2A^{IX}_2A^{VIII}_2B^{VI}_2B^V_2X_{12}X'$
Cu1\A1+C1\Cs1	$A_6B_5X_{12}X'$	$P4/mmm$	1	$A^{XII}_2A^{VIII}_2A^{VIII}_2B^{VI}_2B^V_2B^{II}X_{12}X'$
Cu2\A1+C1\Cs1	$A_6B_5X_{13}X'$	$Pmmm$	1	$A^{XII}_2A^X_2A^{VIII}_2B^{VI}_2B^V_2B^{IV}X_{13}X'$
F1\A1+C1\Cs1	$A_7B_4X_{13}X'$	$P4/mmm$	1	$A^{XII}_2A^{IX}_2A^{VIII}_2A^{VI}B^{VI}_2B^V_2X_{13}X'$
F2\A1+C1\Cs1	$A_8B_4X_{14}X'$	$I4/mmm$	2	$A^{XII}_2A^{IX}_2A^{VIII}_2A^{VI}_2B^{VI}_2B^V_2X_{14}X'$
P1\A1+C1\Cs1	$A_8B_5X_{14}X'$	$P4/mmm$	1	$A^{XII}_2A^{IX}_2A^{VIII}_2A^V_2B^{VI}_2B^V_2B^{II}X_{14}X'$
P3\A1+C1\Cs1	$A_8B_5X_{15}X'$	$Pmmm$	1	$A^{XII}_2A^{IX}_2A^{VIII}_2A^{VII}_2B^{VI}_2B^V_2B^{IV}X_{15}X'$
P5\A1+C1\Cs1	$A_8B_5X_{16}X'$	$P4/mmm$	1	$A^{XII}_2A^{IX}_4A^{VIII}_2B^{VI}_3B^V_2X_{16}X'$
P2\A1+C1\Cs1	$A_7B_5X_{13}X'$	$I4/mmm$	2	$A^{XII}_2A^{IX}A^{VIII}A^{VIII}_2A^VB^{VI}_2B^V_2B^{II}X_{13}X'$
P4\A1+C1\Cs1	$A_7B_5X_{14}X'$	$P2mm$	2	$A^{XII}_2A^XA^{IX}A^{VIII}_2A^{VII}B^{VI}_2B^V_2B^{IV}X_{14}X'$
P6\A1+C1\Cs1	$A_7B_5X_{15}X'$	$I4/mmm$	2	$A^{XII}_3A^{IX}_2A^{VIII}_2B^{VI}_3B^V_2X_{15}X'$

Сконструированные прафазы представлены на рисунке 3 (страницы 8–27).



$I4/mmm, Z=2$



$I4/mmm, Z=2$



Рис. 3. Возможные прафазы с пакетом (A1+C1)



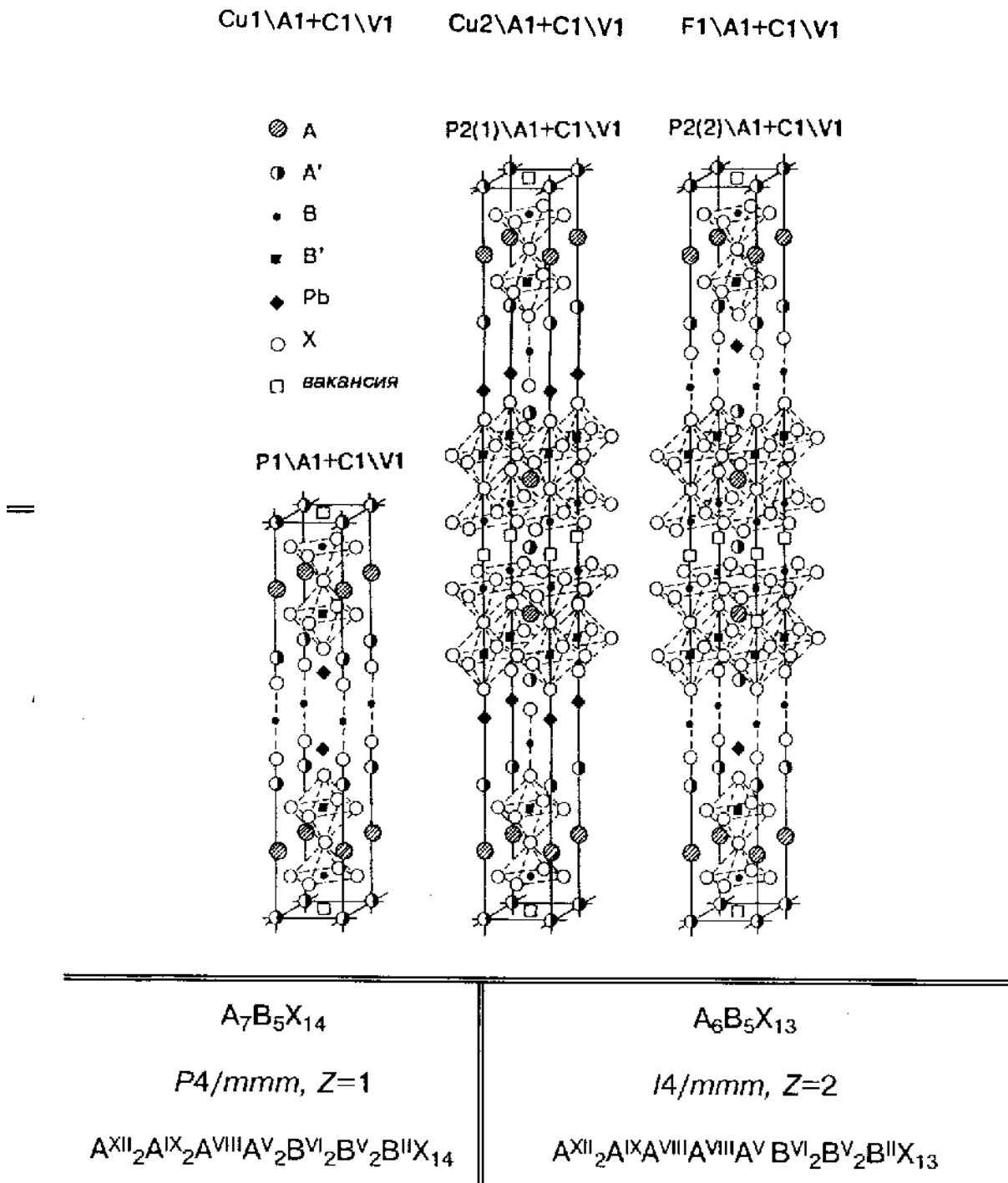
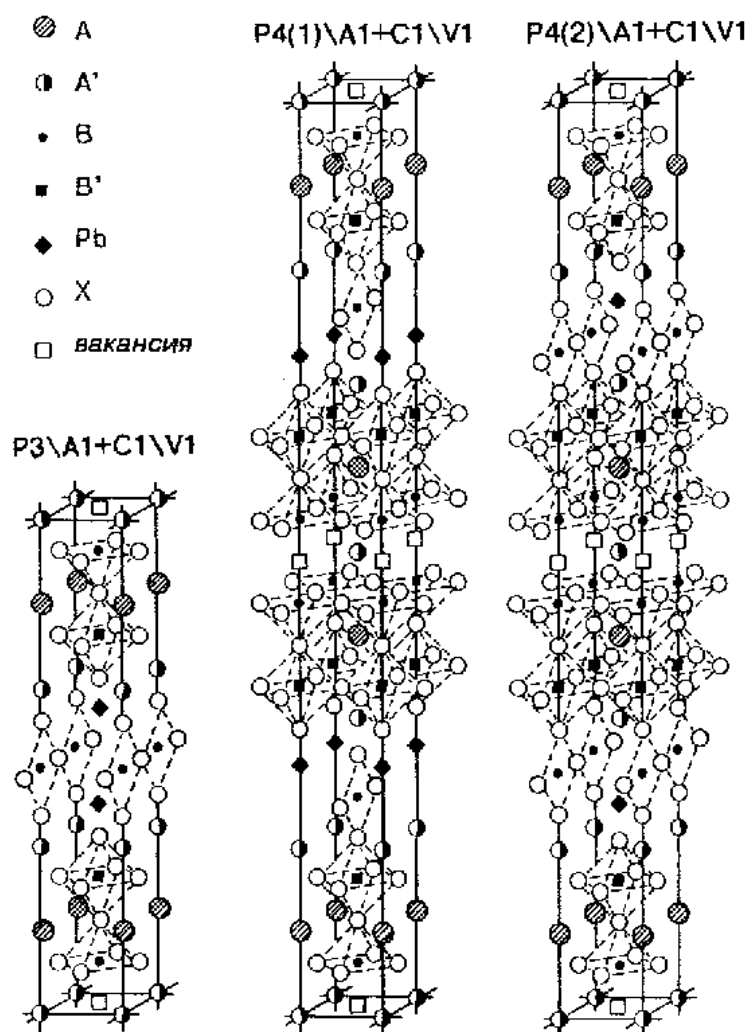


Рис. 3. Возможные прафазы с пакетом (A1+C1) (продолжение).



$A_7B_5X_{15}$ <i>Pmmm</i> , $Z=1$ $A^{XII}_2A^{IX}_2A^{VIII}A^{VII}_2B^{VI}_2B^V_2B^{IV}X_{15}$	$A_6B_5X_{14}$ <i>Pmm2</i> , $Z=2$ $A^{XII}_2A^XA^{IX}A^{VIII}A^{VI}B^{VI}_2B^V_2B^{IV}X_{14}$
--	--

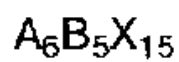
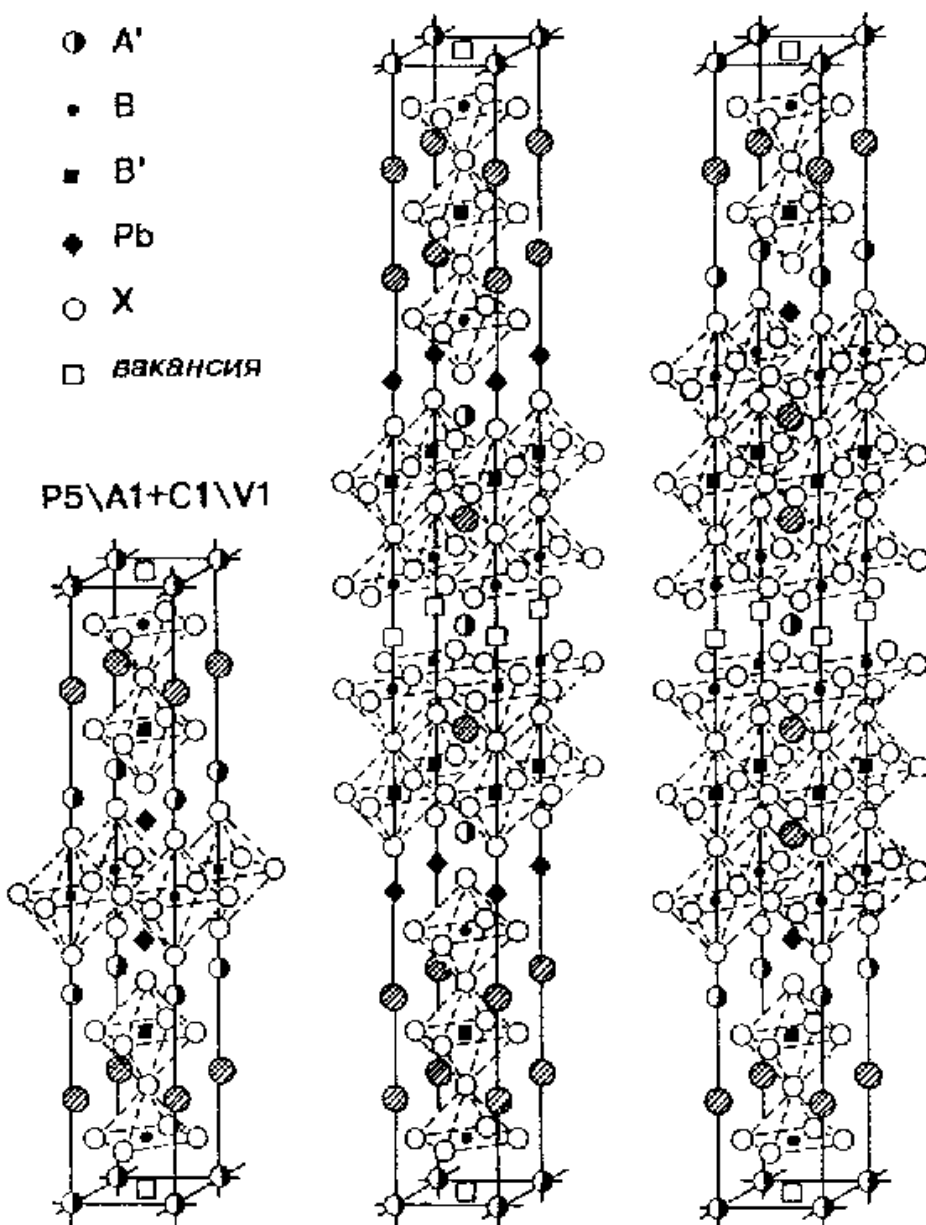
Рис. 3 Возможные прафазы с пакетом (A1+C1) (продолжение).

- ⊙ A
- ◐ A'
- B
- B'
- ◆ Pb
- X
- ВАКАНСИЯ

P6(1)\A1+C1\V1

P6(2)\A1+C1\V1

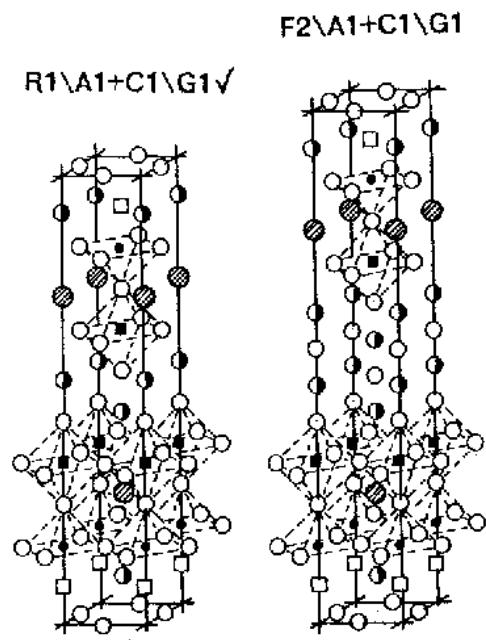
P5\A1+C1\V1



$P4/mmm, Z=1$

$P4mm, Z=2$





$A_6B_4X_{13}$ <i>P4/nmm</i> , Z=1 $A^{XII}_2A^{IX}_2A^{VIII}_2B^{VI}_2B^V_2X_{14}$	$A_8B_4X_{16}$ <i>P4/nmm</i> , Z=1 $A^{XII}_2A^{IX}_2A^{VIII}_2A^{VI}_2B^{VI}_2B^V_2X_{16}$
---	---

Рис. 3. Возможные прафазы с пакетом (A1+C1) (продолжение).

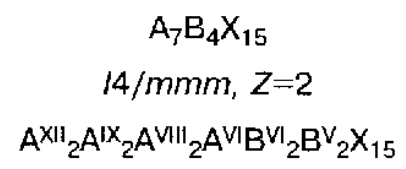
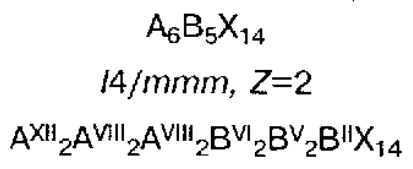
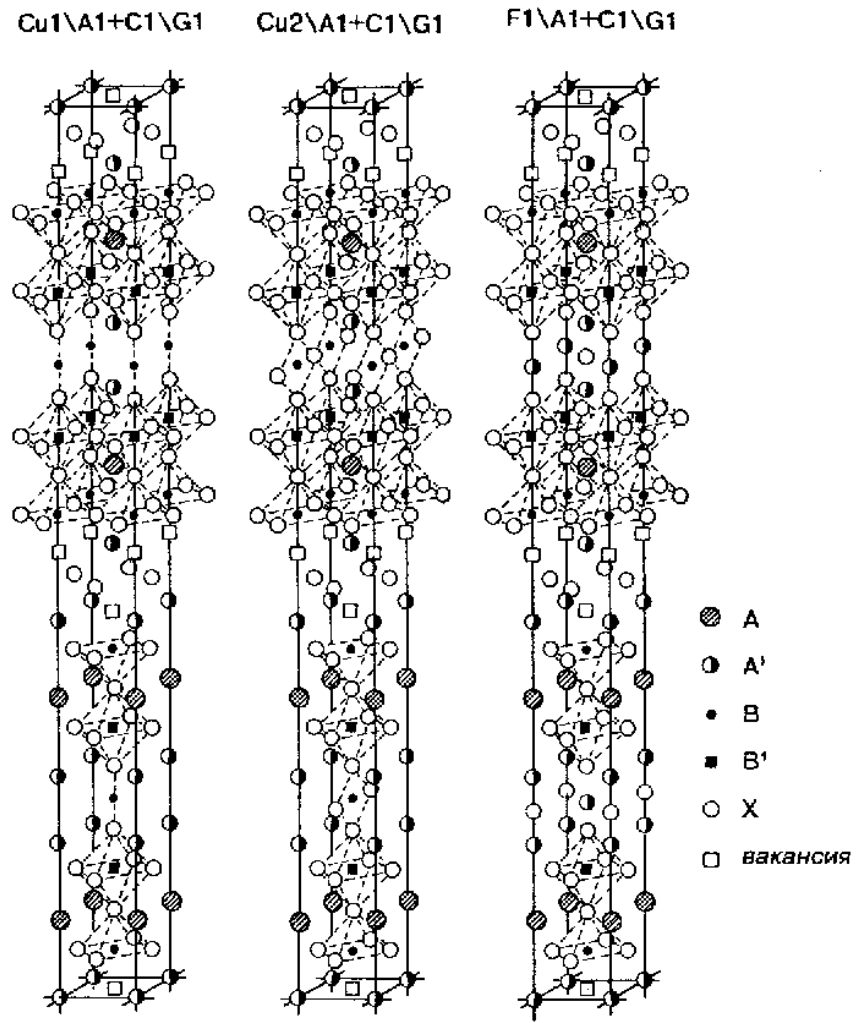
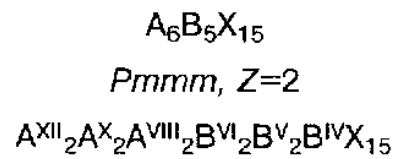
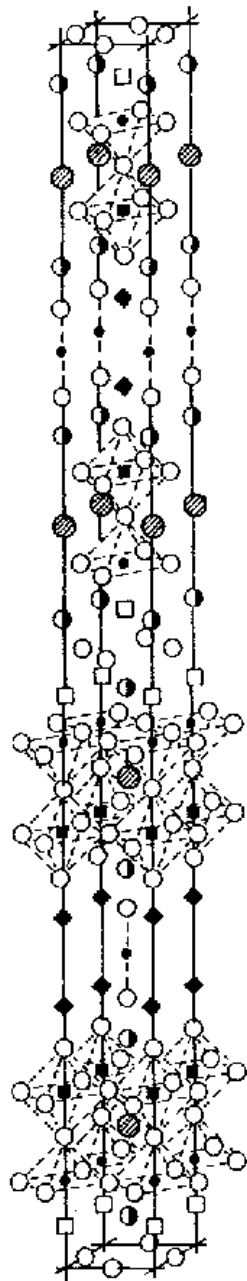


Рис. 3. Возможные прафазы с пакетом (A1+C1) (продолжение).

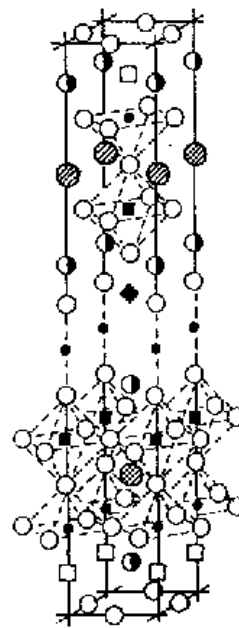


P1\A1+C1\G1

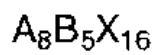
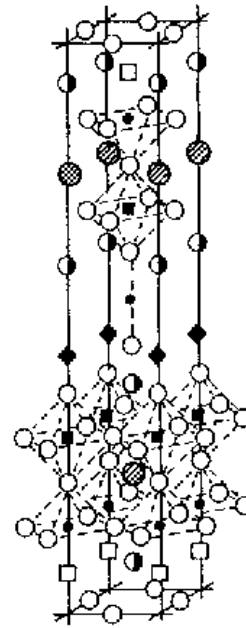


- A
- A'
- B
- B'
- ◆ Pb
- X
- вакансия

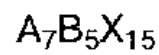
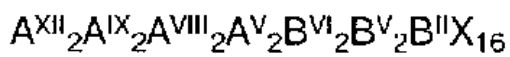
P2(1)\A1+C1\G1



P2(2)\A1+C1\G1



$I4/mmm, Z=2$



$P4mm, Z=1$

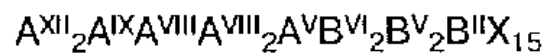
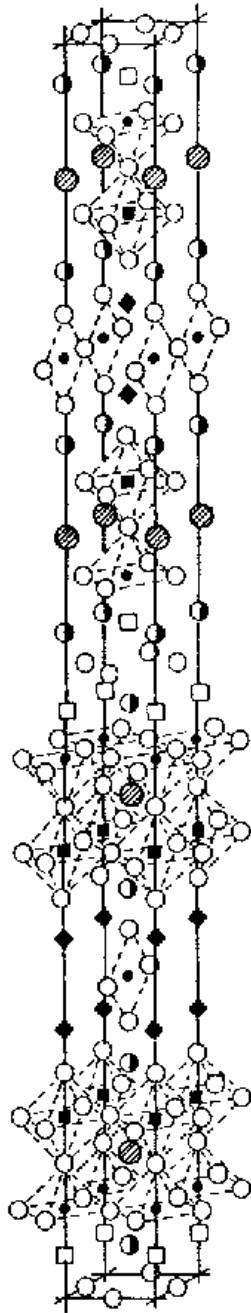


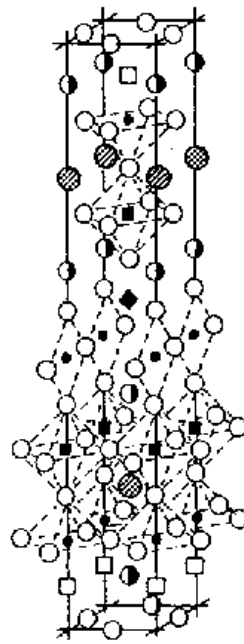
Рис. 3. Возможные прафазы с пакетом (A1+C1) (продолжение).

P3\A1+C1\G1

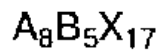
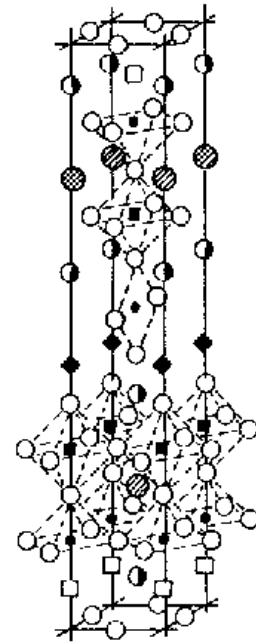


- A
- A'
- B
- B'
- ◆ P<sub>b</sub>
- X
- вакансия

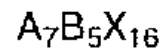
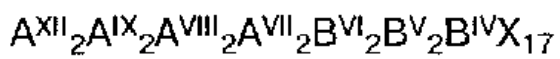
P4(1)\A1+C1\G1



P4(2)\A1+C1\G1



$P2mm, Z=2$



$P2mm, Z=1$



Рис. 3. Возможные прафазы с пакетом (A1+C1) (продолжение).

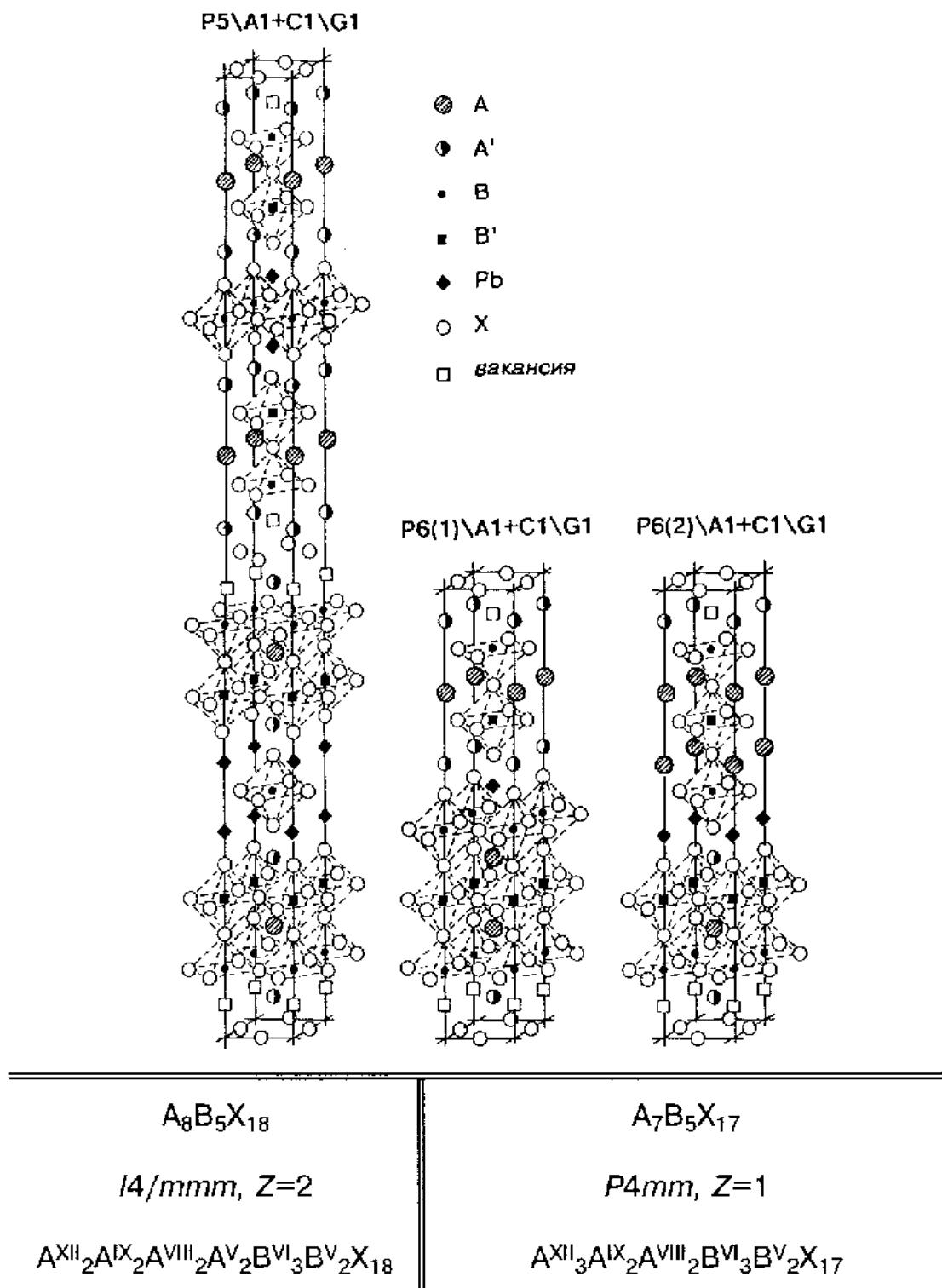
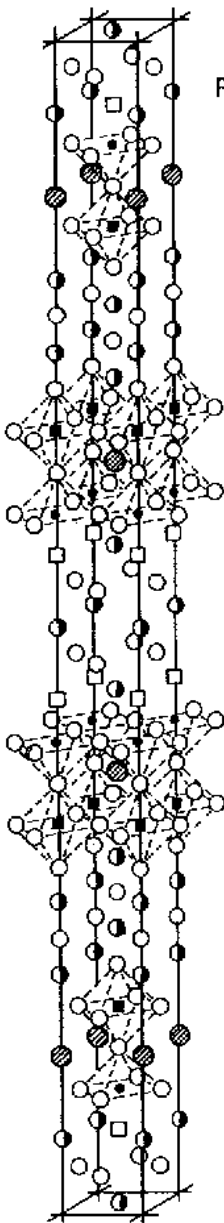
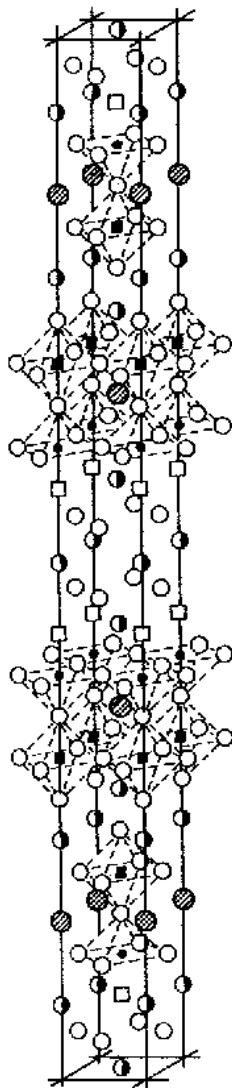


Рис. 3. Возможные прафазы с пакетом (A1+C1) (продолжение).

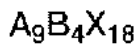


R1\A1+C1\G2

F2\A1+C1\G2



- A
- A'
- B
- B'
- X
- вакансия



$I4/mmm, Z=2$

$I4/mmm, Z=2$

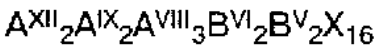
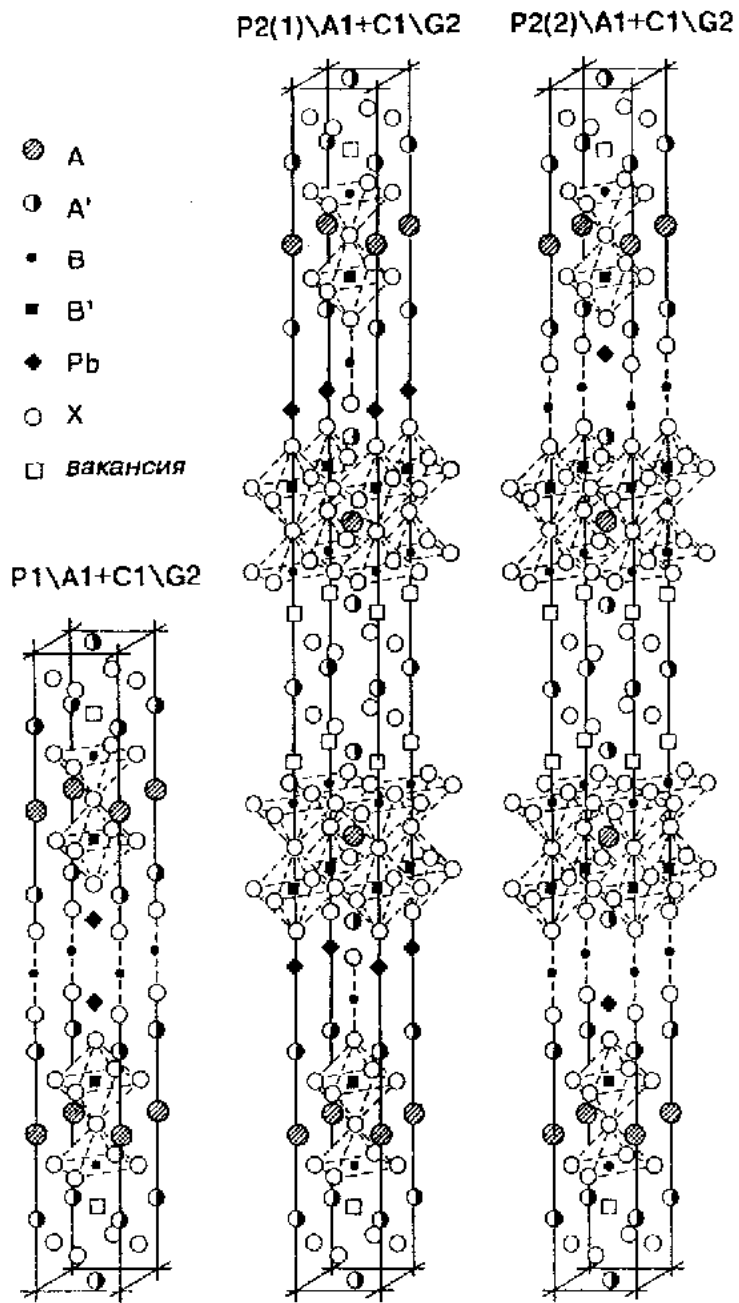
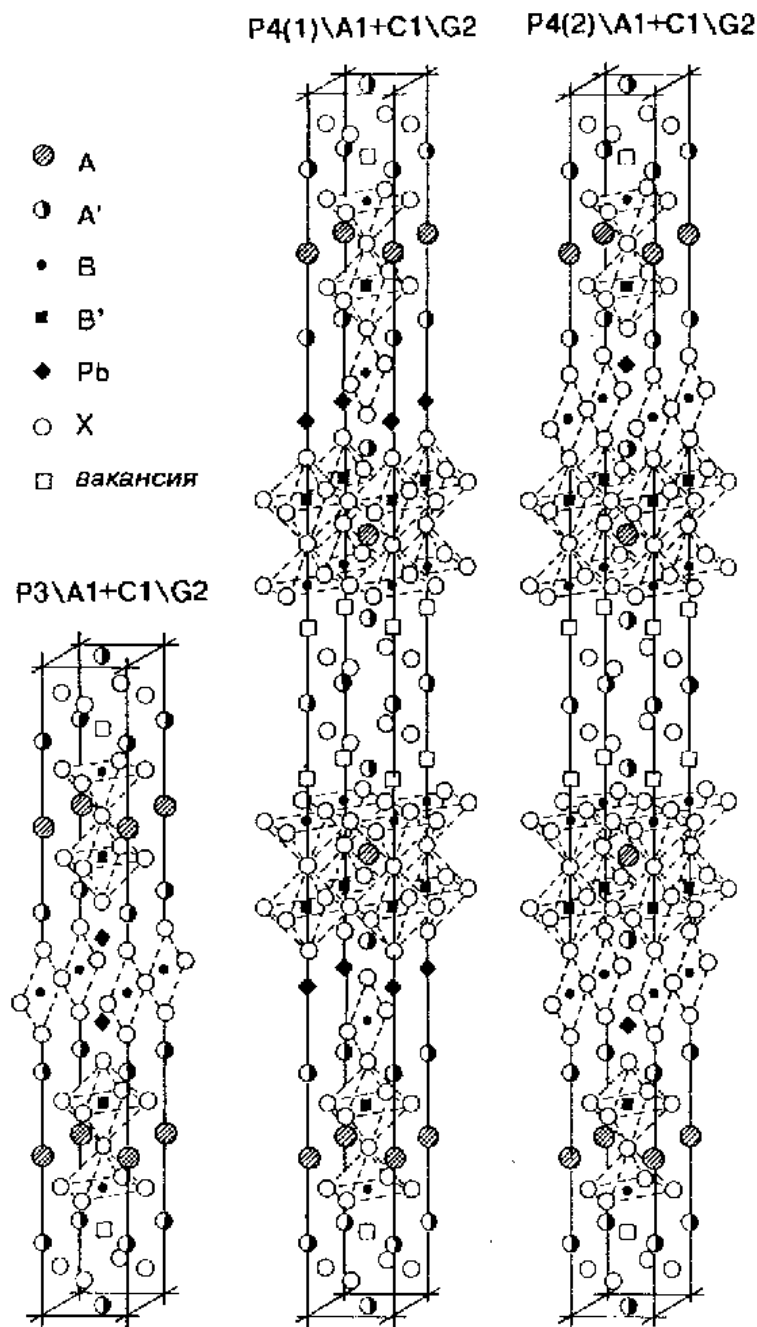


Рис. 3. Возможные прафазы с пакетом (A1+C1) (продолжение).



$A_9B_5X_{18}$ $P4/mmm, Z=1$ $A^{XII}_2A^{IX}_2A^{VIII}_3A^{V}_2B^{VI}_2B^{V}_2B^{II}X_{18}$	$A_8B_5X_{17}$ $P4mm, Z=2$ $A^{XII}_2A^{IX}A^{VIII}A^{VIII}_3A^{V}B^{VI}_2B^{V}_2B^{II}X_{17}$
--	--

Рис. 3. Возможные прафазы с пакетом (A1+C1) (продолжение).



$A_9B_5X_{19}$ <i>Pmmm</i> , Z=1 $A^{XII}_2A^{IX}_2A^{VIII}_3A^{VII}_2B^{VI}_2B^V_2B^{IV}X_{19}$	$A_8B_5X_{18}$ <i>Pmm2</i> , Z=2 $A^{XII}_2A^XA^{IX}A^{VIII}_3A^{VII}B^{VI}_2B^V_2B^{IV}X_{18}$
--	---

Рис. 3. Возможные прафазы с пакетом (A1+C1) (продолжение).

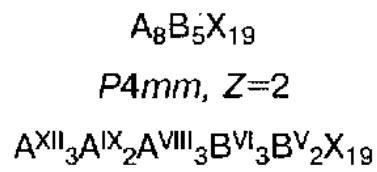
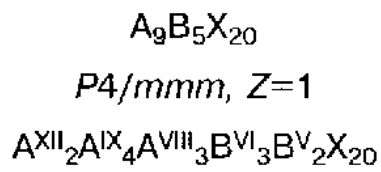
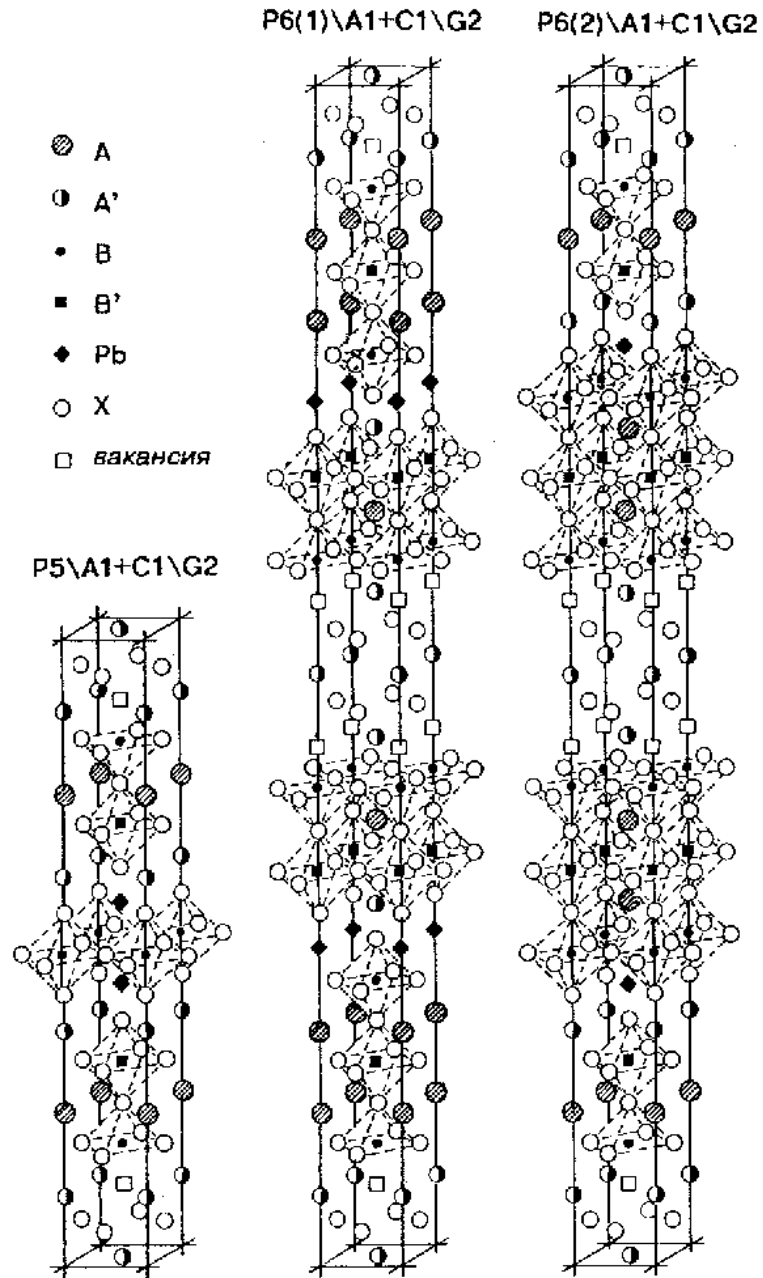
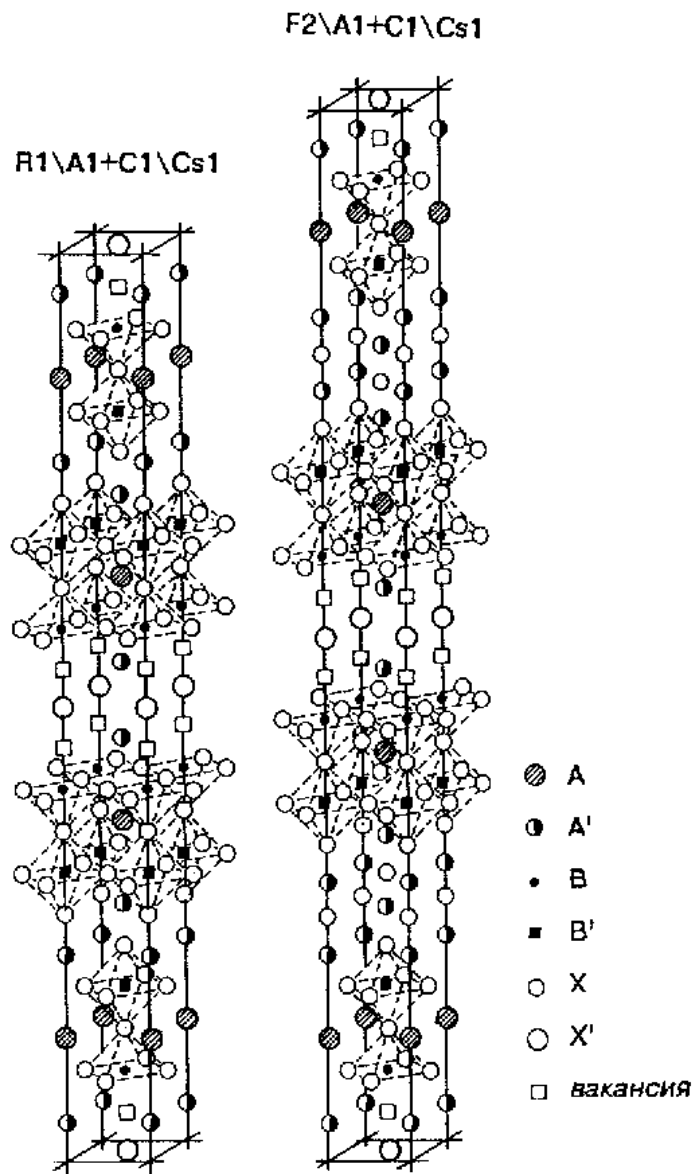


Рис. 3. Возможные прафазы с пакетом (A1+C1) (продолжение).



$A_6B_4X_{12}X'$ $I4/mmm, Z=2$ $A^{XII}_2A^{IX}_2A^{VIII}_2B^{VI}_2B^V_2X_{12}X'$	$A_8B_4X_{14}X'$ $I4/mmm, Z=2$ $A^{XII}_2A^{IX}_2A^{VIII}_2A^{VI}_2B^{VI}_2B^V_2X_{14}X'$
---	---

Рис. 3. Возможные прафазы с пакетом (A1+C1) (продолжение).

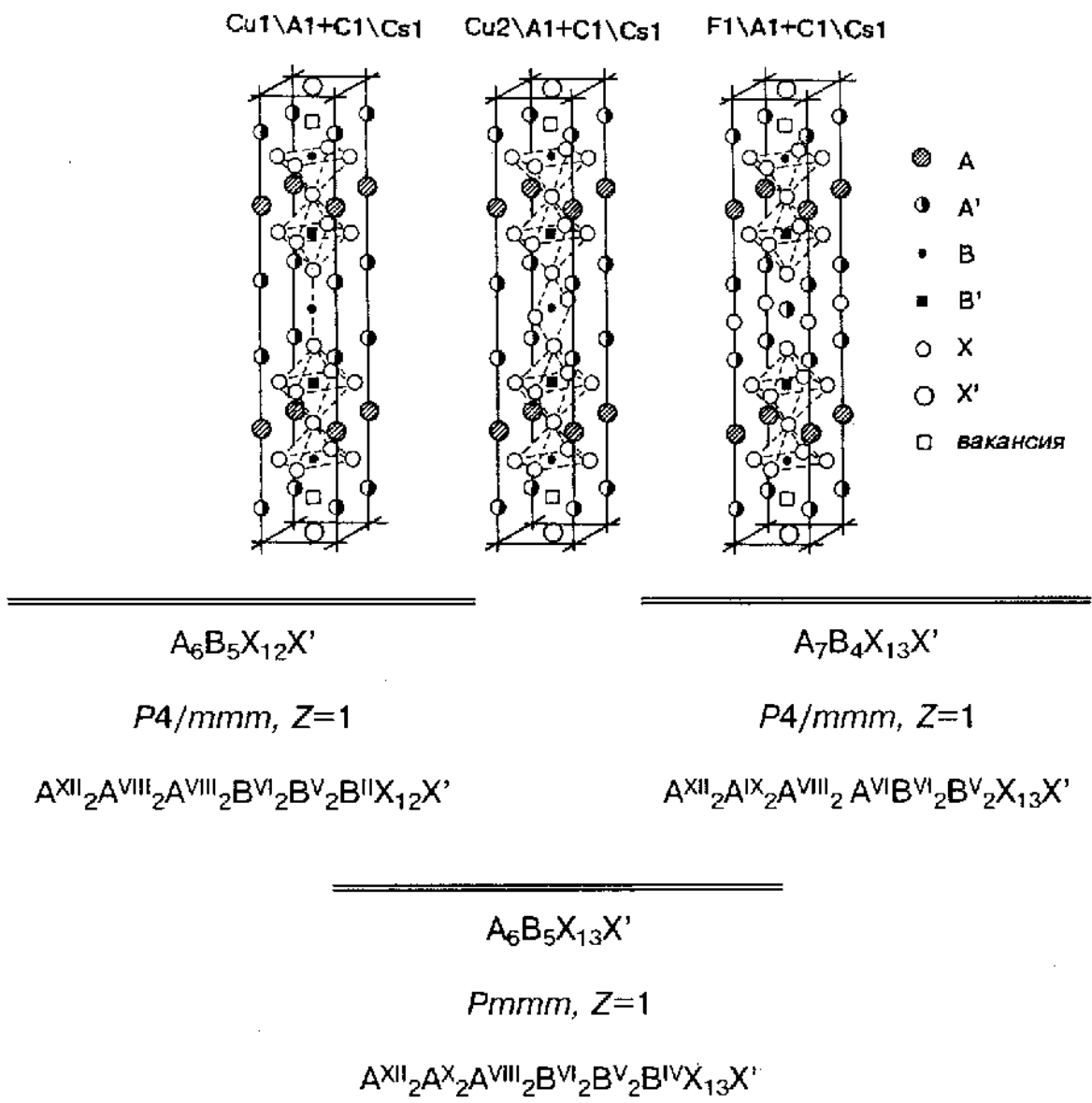
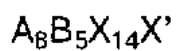
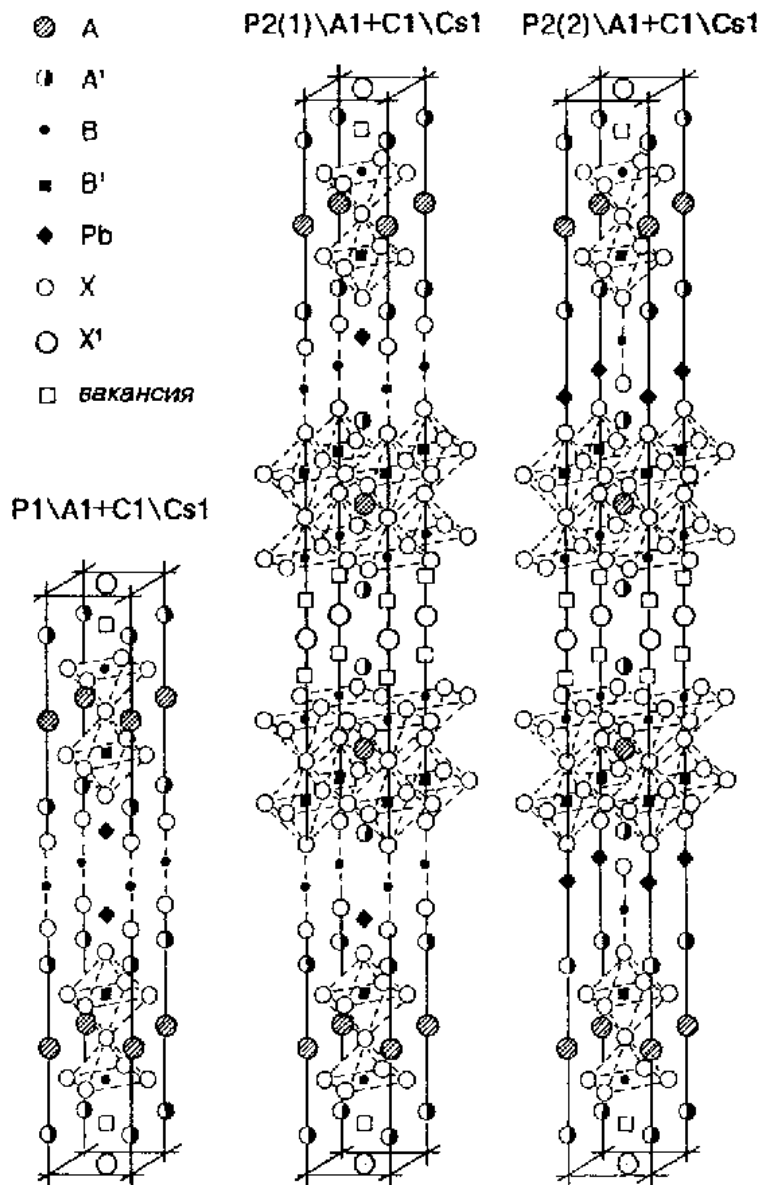
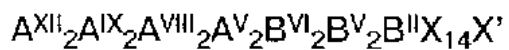


Рис. 3. Возможные прафазы с пакетом (A1+C1) (продолжение).



$P4/mmm, Z=1$



$I4/mmm, Z=2$

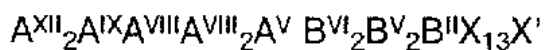
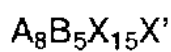
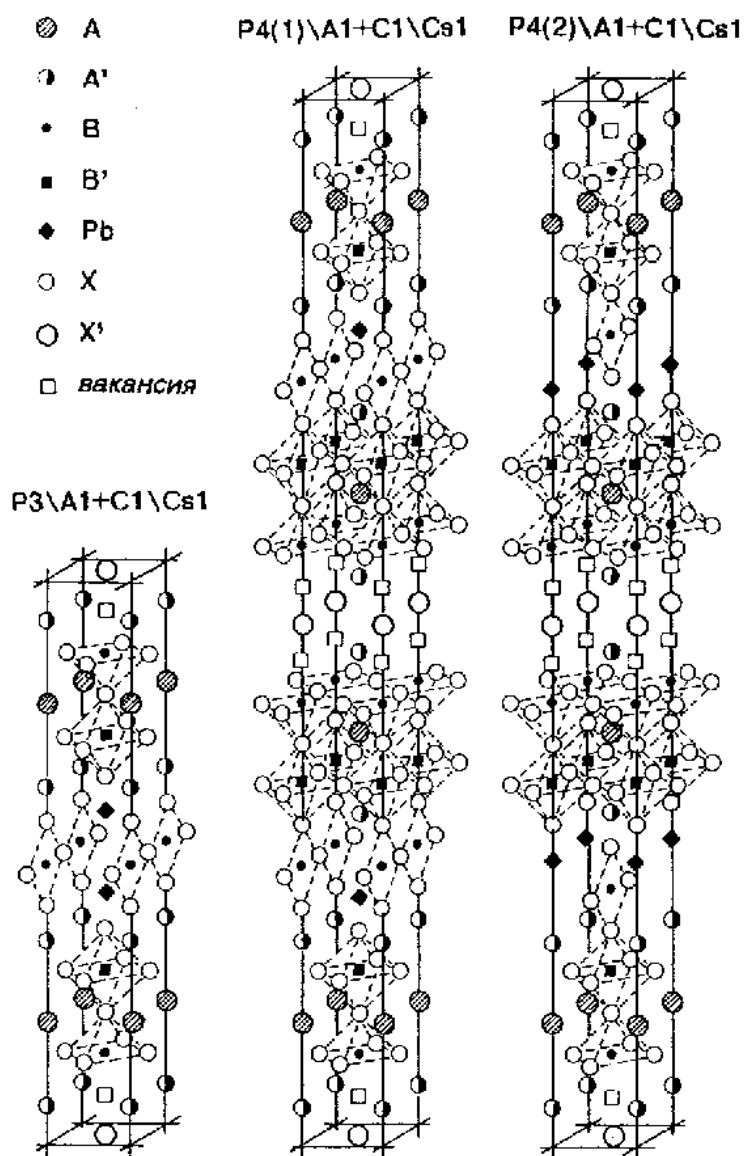
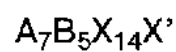
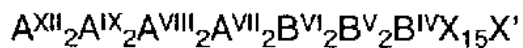


Рис. 3. Возможные прафазы с пакетом (A1+C1) (продолжение).



*Pmmm*, Z=1

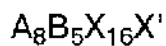
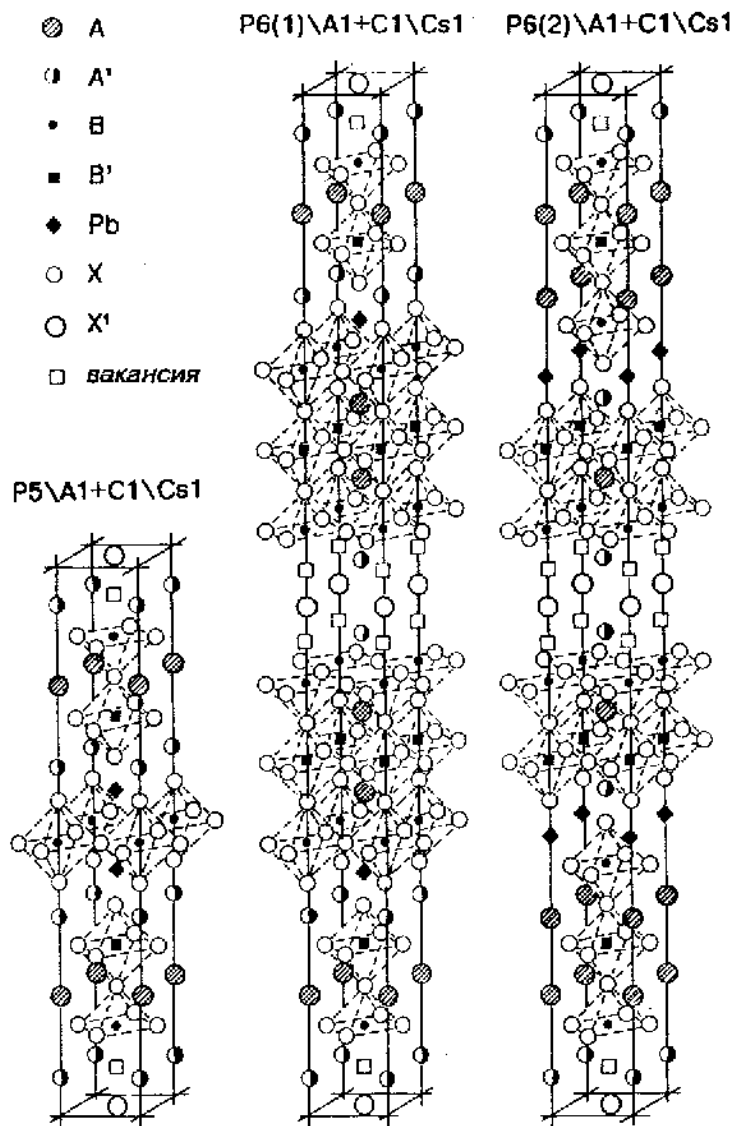


*P2mm*, Z=2

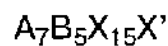
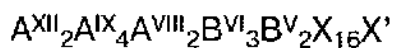


Рис. 3. Возможные прафазы с пакетом (A1+C1) (продолжение).





*P4/mmm*, Z=1



*I4/mmm*, Z=2

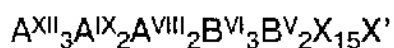


Рис. 3. Возможные прафазы с пакетом (A1+C1) (окончание).

#### 4. Известные соединения

Кристаллов со структурами, содержащими комбинированный пакет (A1+C1) синтезировано мало. Нам известны три представителя такого типа:  $Ba_2CaGd_2Ti_2Cu_2O_{12}$  [17],  $Ba_2Eu_3Mn_2Cu_2O_{12}$  [18],  $Ba_2CaGd_{2,25}Ce_{0,75}Ti_2Cu_2O_{14}$  [19]. Первые два соединения изоструктурны и являются комбинацией  $R1\backslash A1+C1\backslash V1$ , см. рис. 4 и табл. 2.

Таблица 2. Координаты атомов  $Ba_2Eu_3Mn_2Cu_2O_{12}$

$Ba_2Eu_3Mn_2Cu_2O_{12}$				
Прафаза $R1\backslash A1+C1\backslash V1 = R1\backslash B4'$				
[18]	a, Å	b, Å	c, Å	Z
<i>I4/mmm</i>	3,8826		35,266	2
Атом	Позиция	x/a	y/b	z/c
Ba	4e	0	0	0,6049
Eu1	2b	0	0	1/2
Eu2	4e	0	0	0,7127
Mn	4e	0	0	0,1664
Cu	4e	0	0	0,0470
O1	8g	1/2	0	0,0409
O2	4e	0	0	0,1144
O3	8g	1/2	0	0,1732
O4	4e	0	0	0,220

Если стремиться к укрупнению пакетов, то эти структуры можно считать системой  $R1\backslash B4'$ .

В  $Ba_2CaGd_{2,25}Ce_{0,75}Ti_2Cu_2O_{14}$  реализуется комбинация  $R1\backslash A1+C1\backslash G1$ , см. рис 4 и табл. 3.

Будем считать, что эти два типа структур подтверждают возможность реализации и других прафаз с пакетом (A1+C1) среди окисных соединений.

Рис. 4.  
Известные  
структуры с пакетом  
(A1+C1)

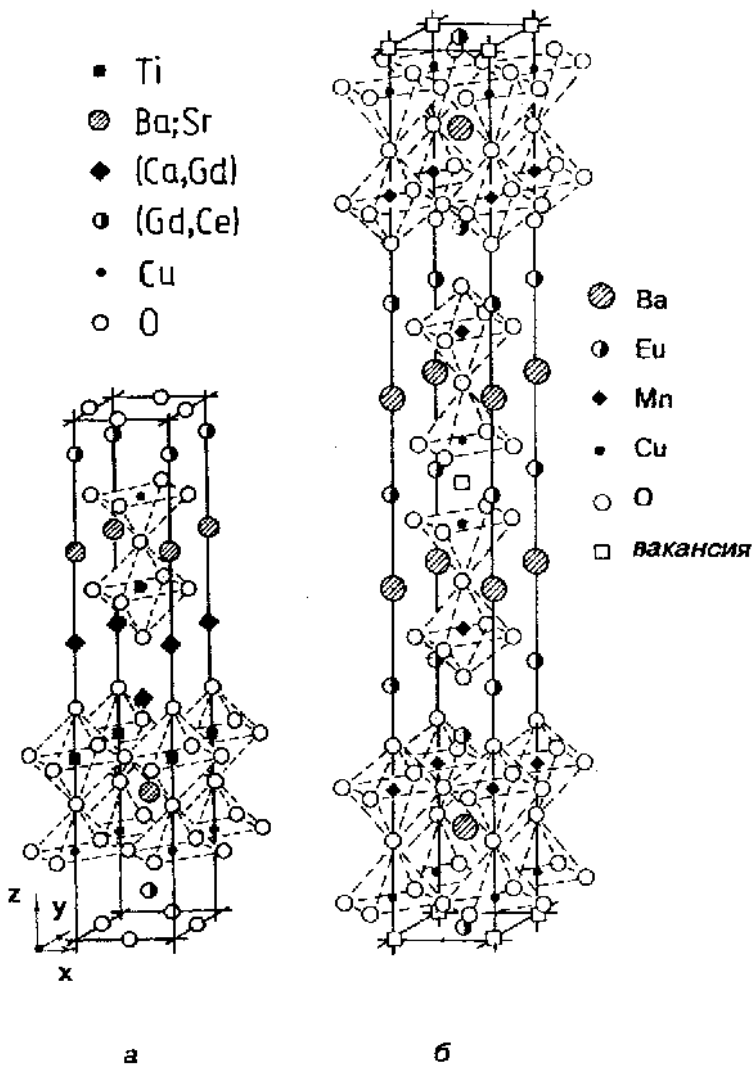


Таблица 3. Координаты атомов  $Ba_2CaGd_{2,25}Ce_{0,75}Ti_2Cu_2O_{14}$



Прафаза R1\A1+C1\G1

[19]	a, Å	b, Å	c, Å	Z
<i>P4/nmm</i>	3,8839		20,463	1
Атом	Позиция	x/a	y/b	z/c
Ba	2c	0,25	0,25	0,2433
Gd/Ca	2c	0,25	0,25	0,4377
Gd/Ce	2c	0,25	0,25	0,0622
Ti	2c	0,75	0,75	0,3526
Cu	2c	0,75	0,75	0,1455
O1	2a	0,75	0,25	0
O2	4f	0,75	0,25	0,1383
O3	2c	0,75	0,75	0,2546
O4	4f	0,75	0,25	0,3618
O5	2c	0,75	0,75	0,4476

### 5. Рекомендации для синтеза новых соединений

На базе такого скудного экспериментального материала трудно найти кристаллохимические закономерности в образовании структур. Но используя результаты анализа других слоистых систем (особенно с пакетами типа С) можно сделать ряд рекомендаций.

Пакеты С1 образуют катионы В с невысокой валентностью: 2+ или 3+ [13].

Октаэдр в пакете (A1+C1) должен занимать катион более высокой валентности: 4+ или 5+. Высокозарядный катион стабилизирует пакеты.

Катионы А имеют высокую координацию, они должны быть достаточно крупными. Одновалентные катионы в СЛПС встречаются редко. Наиболее подходящими оказываются 2х или 3х зарядные относительно крупные металлы.

Присутствие в составах шестивалентных катионов В 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 А от 2+ до 3+; катионы В в октаэдрах 5+ или 4+, в полуоктаэдрах 2+ или 3+.

Основываясь на составах известных СЛПС можно ожидать, что катионами в полиэдрах С1 могут быть: Cu, 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 может быть реализованы составами: NbCu, SbCu, TaCu, PbCu, TiCu, SnCu и даже InCu.

И этих комбинациях медь можно замещать железом, кобальтом или марганцем.

С 4х-валентными катионами известны соединения с  $Ti^{4+}$  (0,605 Å),  $Mn^{4+}$  (0,53 Å). В скобках – радиус катиона по Шеннону [20]. По величине для новых соединений подходят катионы:  $Co^{4+}$  (0,53 Å),  $Cr^{4+}$  (0,54 Å),  $V^{4+}$  (0,58 Å),  $Fe^{4+}$  (0,585 Å),  $Ge^{4+}$  (0,53 Å).

Двенадцатикратную координацию среди катионов А могут иметь  $Ba^{2+}$  и  $Sr^{2+}$ . По размерам для этой позиции подходит двухвалентный свинец, но таких соединений среди СЛПС пока неизвестно. Свинец предпочитает входить в блоки типа Р с более высокой валентностью.

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 [16].

Блок типа G2 среди СЛПС встречается редко. Формула его  $A_2X_4$ . В известных соединениях они имеют составы:  $Y_{1,4}Ce_{1,6}$ ,  $HoCe_2$ ,  $NdCe_2$ . Катионы расположены в решетке статистически. Набор трехвалентных редкоземельных металлов можно расширить, а  $Ce^{4+}$  замещать  $Pr^{4+}$ .

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.

## 6. Заключение

Таким образом, сконструированы 56 прафаз с пакетом (A1+C1), 54 из них новые. Определены общие химические и координационные формулы вероятных соединений, правильные пространственные группы. На основании приведенных рисунков прафаз можно определить примерные размеры элементарных ячеек, а иногда и примерные координаты атомов вдоль главной оси.

В реальных кристаллах возможны искажения правильной структуры в зависимости от составов или термодинамических условий. Структурные фазовые переходы во всех семействах слоистых перовскитоподобных кристаллов чаще всего связаны с мягкими модами колебаний решетки, отвечающих малым поворотам связанных октаэдрических групп.

На основе проведенного анализа слоистых перовскитоподобных кристаллов с пространственными группами прафаз  $I4/mmm$  и  $P4/mmm$  [21, 22] можно построить модели искаженных фаз, в которых определяются направления смещения не только всех анионов, но и во многих случаях допускаемые симметрией смещения катионов А. Эти данные с учетом погасания рефлексов и размеров элементарных ячеек составляют набор сведений, называемых пробной моделью. Такие модели могут быть использованы в структурном анализе слоистых перовскитоподобных кристаллов.

Таким образом, в рассмотренных системах, есть возможность синтезировать большое количество новых кристаллов.

## 7. Литература

1. Боумен У. Графическое представление информации. М., “Мир”. пер. с

- англ., 1971. 228 с.
2. **Белов Н.В.** Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Издательство АН СССР, 1947.- 237 с.
  3. **Белов Н.В.** Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М.: 1961.
  4. **Белов Н.В.** Очерки по структурной минералогии. М.: “Недра”. 1976. 344 с.
  5. **Нараи-Сабо И.** Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, изд. АН Венгрии, 1969.- 504с
  6. **Wells H.F.** Structural inorganic chemistry. Oxford, Clarendon press, 1975. 1096 p.
  7. **Александров К.С., Безносиков Б. В.** Иерархия и архитектура перовскитоподобных кристаллов. Препринт № 769 Ф. Красноярск, ИФ СО РАН, 1996.–52с.
  8. **Александров К.С., Безносиков Б. В.** Перовскитоподобные кристаллы. Новосибирск, Наука. Сиб. предприятие РАН, 1997, 216 с.
  9. **Александров К.С., Безносиков Б. В.** // Кристаллография, 1997, Т. 42, № 4. С. 613–623.
  10. **Александров К.С., Безносиков Б. В.** // ФТТ, 1997, Т. 39, № 5, С. 785–808.
  11. **Токура У., Арима Т.** // Japan. J. Appl. Phys., 1990, V. 29, № 11, P. 2388-2402.
  12. **Безносиков Б.В., Александров К.С.** Перовскитоподобные кристаллы ряда Руддлсдена-Поппера. Красноярск. Препринт № 786 Ф, ИФ СО РАН, 1998.-48 с.
  13. **Безносиков Б.В., Александров К.С.** Слоистые перовскитоподобные кристаллы с двумя типами блоков. Препринт № 791 Ф Красноярск. ИФ СО РАН. 1998.-52 с..
  14. **Безносиков Б.В., Александров К.С.** Перовскитоподобные кристаллы ряда Руддлсдена-Поппера. // Кристаллография. 2000. Т. 45, № 5. С. 864–870.
  15. **Безносиков Б.В., Александров К.С.** Слоистые перовскитоподобные кристаллы с двумя типами блоков. // Кристаллография. 1999. (статья была в печати, но неопубликована).
  16. **Безносиков Б.В., Александров К.С.** Слоистые перовскитоподобные кристаллы с блоком типа CsCl Красноярск. Препринт № 794 Ф. ИФ СО РАН. 1999. 36 с.
  17. **Fukuoka A., Adachi S., Sugano T. et al.** // Physica C, 1994, V. 231, P. 372–376.

18. **Hervieu M., Michel C., Genouel R. et al.,** // J. Solid State Chem. 1995, V. 115, P. 1–6.
19. **Rukang Li., Dong Chen, Yang Li** // Physica C. 1995. V. 247. P. 62–66.
20. **Shannon R.D.** // Acta Crystallogr. 1976. V. A32. P. 751–767.
21. **Александров К.С.** Структурные фазовые переходы в слоистых перовскитоподобных кристаллах. Препринт № 748 Ф, Красноярск, ИФ СО РАН, 1994.-48с.
22. **Александров К.С.** // Кристаллография, 1995, Т. 40, № 2. С. 279–301.