

Иерархия перовскитоподобных кристаллов (Обзор)

© К.С. Александров, Б.В. Безносиков

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

(Поступила в Редакцию 20 августа 1996 г.)

На основе известных структурных данных о строении перовскитоподобных кристаллов построена система взаимного родства (иерархия) между различными структурными типами. При этом все рассматриваемые типы перовскитоподобных структур характеризуются общим признаком родства — наличием слоев, пакетов или каркасов из связанных вершинами октаэдров VX_6 (V — катион, X — анион) или их остатков в виде пирамид VX_5 или квадратов VX_4 в анион-дефицитных соединениях. Эти пакеты в слоистых структурах объединены между собой разными промежуточными блоками. Известно, что в одном гомологическом ряду соединений наращивается число слоев в пакете при сохранении того же блока. Кристаллы разных рядов могут содержать одинаковые пакеты (но разные блоки одного или двух типов) и по признаку тождественности пакетов также родственны между собой. Построенная иерархическая система включает соединения, имеющие малые искажения структуры за счет разных причин.

Содержание

1. Перовскитоподобные кристаллы
2. Типы пакетов и блоков
3. Иерархия перовскитоподобных кристаллов
 - 3.1. Основные "окна" в иерархии перовскитоподобных кристаллов
 - 3.2. Перовскиты с катионными вакансиями
 - 3.3. Перовскитные структуры с анионными вакансиями
 - 3.4. Политипы ABX_3
 - 3.5. Структуры соединений типа $12(n-1)n$
 - 3.6. Фазы Руддлесдена–Поппера и родственные структуры
 - 3.7. Фазы Ауривиллиуса и родственные гомологические ряды
 - 3.8. Другие гомологические ряды

Обширную группу кристаллов, свойства которых активно изучаются специалистами по физике твердого тела, составляют соединения, в которых основными элементами структуры являются октаэдры VX_6 , сочлененные друг с другом разными способами и содержащие катионы средних размеров. Среди таких октаэдрических структур особое место занимают перовскиты и родственные им семейства перовскитоподобных кристаллов. Именно в таких кристаллах, начиная с 1987 г., активно ведется поиск новых высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), что привело к обнаружению многих новых структурных типов, в той или иной степени родственных как перовскиту, так и известным гомологическим рядам стехиометрических соединений. Каждый год появляются сообщения и о новых по составу ВТСП со слоистой структурой, и о новых вариантах

структур, о существовании которых ранее нельзя было даже предполагать. Здесь особую роль сыграли методы твердофазного синтеза под давлением, позволяющие получить соединения, не образующиеся при традиционных методах синтеза.

В известных к настоящему времени структурных типах сейчас нелегко разобраться, если не попытаться установить закономерности в этом многообразии и понять возможности и направления дальнейших исследований. При этом имеется в виду получение не только новых ВТСП, но и других соединений с особыми свойствами, таких как сегнетоэлектрики, сегнетоэластики, материалы, имеющие фазовые переходы (ФП) металл–диэлектрик и сочетания свойств, интересные для физики твердого тела и возможных приложений.

1. Перовскитоподобные кристаллы

Хорошо изученное семейство кристаллов ABX_3 со структурой типа перовскита (рис. 1, *a*) характеризуется трехмерным каркасом из октаэдров VX_6 , в пустотах которого располагаются крупные катионы A ($Z_A = 12$). В этом семействе известны разнообразные типы искаженных структур за счет полярных, ротационных, ян–теллеровских смещений ионов, а также некоторые ВТСП.

К перовскитоподобным кристаллам принято относить такие соединения, в структурах которых сохраняется важнейшая черта перовскита: каркасы, слои или квадратные сетки из связанных вершинами октаэдров VX_6 , пирамид VX_5 и квадратов VX_4 . Это свойство сохраняется, например, в эльпасолитах (часто называемых "упорядоченными перовскитами") A_2BVX_6 (рис. 1, *b*), где октаэдры VX_6 и $V'X_6$ чередуются во всех трех измерениях, а также в криолитах A_3BX_6 , где катион A занимает две позиции с $Z_A = 12$ и $Z'_A = 6$, а каркас построен из октаэдров $A'X_6$ и VX_6 ($A, A', B, B' — катионы, X — анион,$

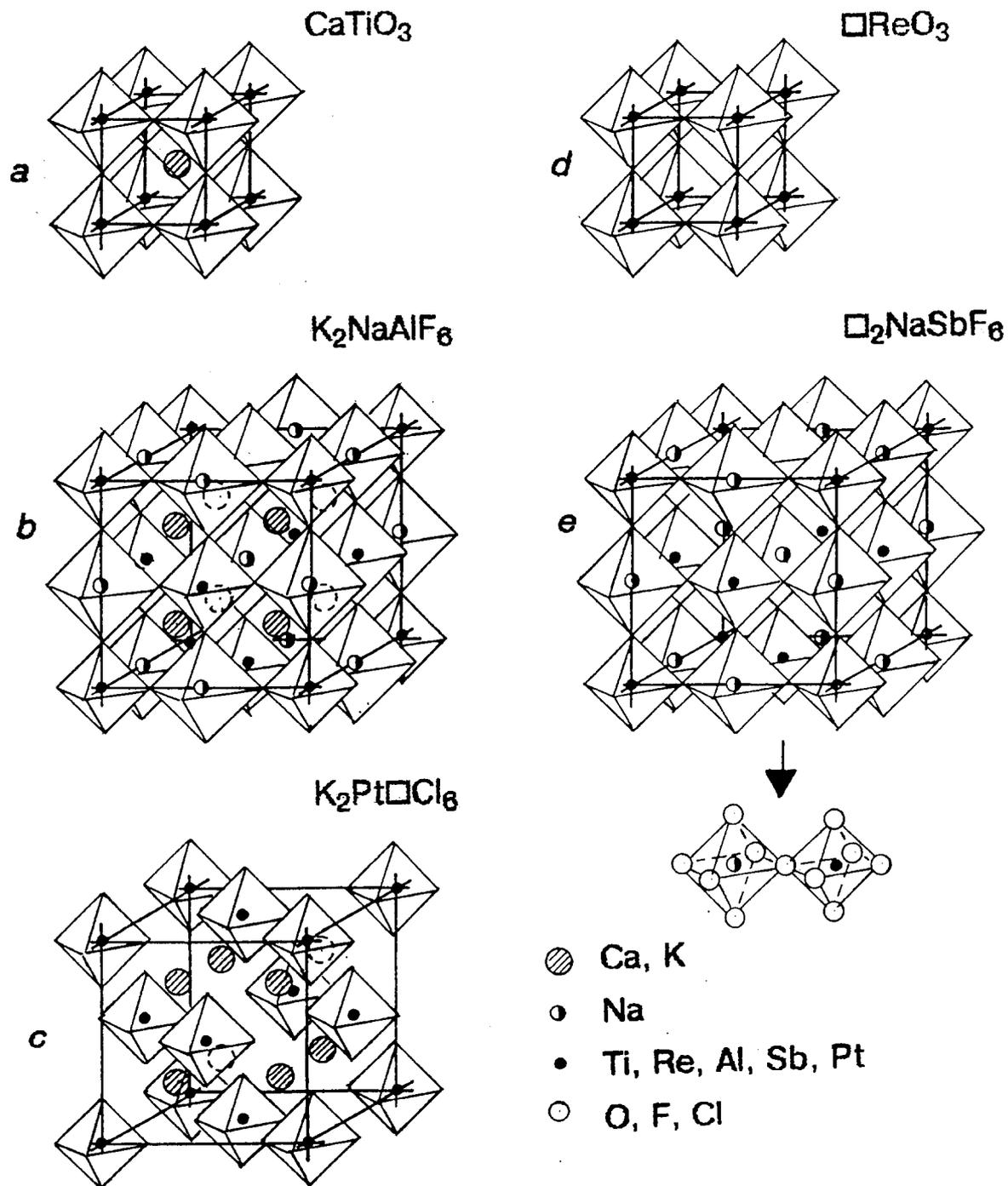


Рис. 1. Структуры типа перовскита ABX_3 (a) и его ближайших родственных соединений: эльпасолита $A_2BB'X_6$ (полностью упорядоченного перовскита) (b), типа $K_2Pt□Cl_6$ с упорядоченными вакансиями B' (c), типа $□ReO_3$ (d) и $□_2NaSbF_6$ (e) с вакансиями по катионам A (на рисунке катионные вакансии не показаны).

Z_A, Z'_A — координационные числа катионов). С определенной оговоркой к числу ближайших "родственников" перовскита относятся кристаллы A_2BX_6 типа K_2PtCl_6 (рис. 1, c), где половина анионных октаэдров пуста и октаэдры BX_6 изолированы. Общую формулу кристаллов этого типа можно записать в виде $A_2□BX_6$ (здесь и далее знак $□$ обозначает позицию решетки кристалла, не

занятую ионом, а при наличии нижнего индекса — число вакансий на формальную единицу). Катион-дефицитные структуры $□BX_3$ типа ReO_3 (рис. 1, d), а также $□_2BB'X_6$ (рис. 1, e), подобные соответственно перовскитам и эльпасолитам без катионов A, также составляют близкие структурные типы. Эти типы структур являются простейшими примерами соединений с упорядоченными

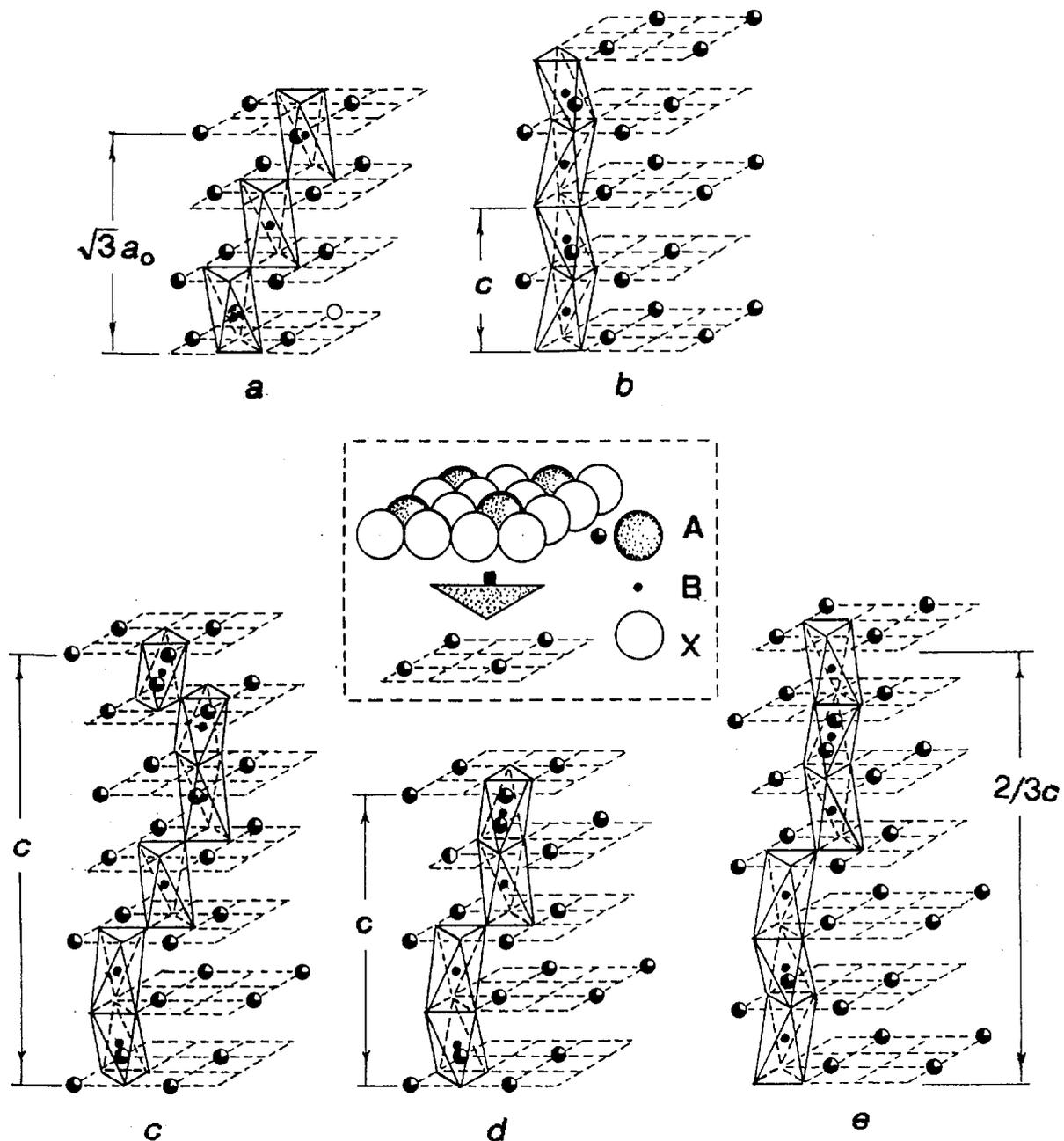


Рис. 2. Представление структуры перовскита как кубической c -упаковки тригональных AX_3 -слоев (a) (такой слой показан на вставке) и другие поли типы ABX_3 с гексагональной h (b) и смешанными упаковками слоев: hcc (c), hc (d) и hhc (e). Выделены способы сопряжения октаэдров BX_6 в разных поли типах.

катионными вакансиями. В последние десятилетия было найдено множество других более сложных кристаллов с упорядоченными как катионными, так и анионными вакансиями. При этом структура типа перовскита порой изменяется до неузнаваемости.

Часто используется и другой подход к описанию структуры перовскита, а именно как одного из вариантов возможных упаковок тригональных AX_3 слоев из крупных A и X ионов (рис. 2). Октаэдрические анионные пустоты в упаковках из таких слоев (полно-

стью или частично) заняты ионами B . Известно, что из двух основных способов наложения последовательных слоев: гексагонального $abab \dots$ (h -упаковка) (рис. 2, b) и кубического $abcabc \dots$ (c -упаковка) (рис. 2, a) — можно построить любое число сложных поли типов (рис. 2, c – e).

На основании этого к числу перовскитоподобных кристаллов относят такие типы структур, как $CsNiCl_3$ (h -упаковка, $P6_3/mmc$, $Z = 2$), $BaRuO_3$ (hhc -упаковка, $R\bar{3}m$, $Z = 6$), $CsMnF_3$ (hcc -упаковка, $P6_3/mmc$, $Z = 9$) и др. Если учесть еще и соединения с различной сте-

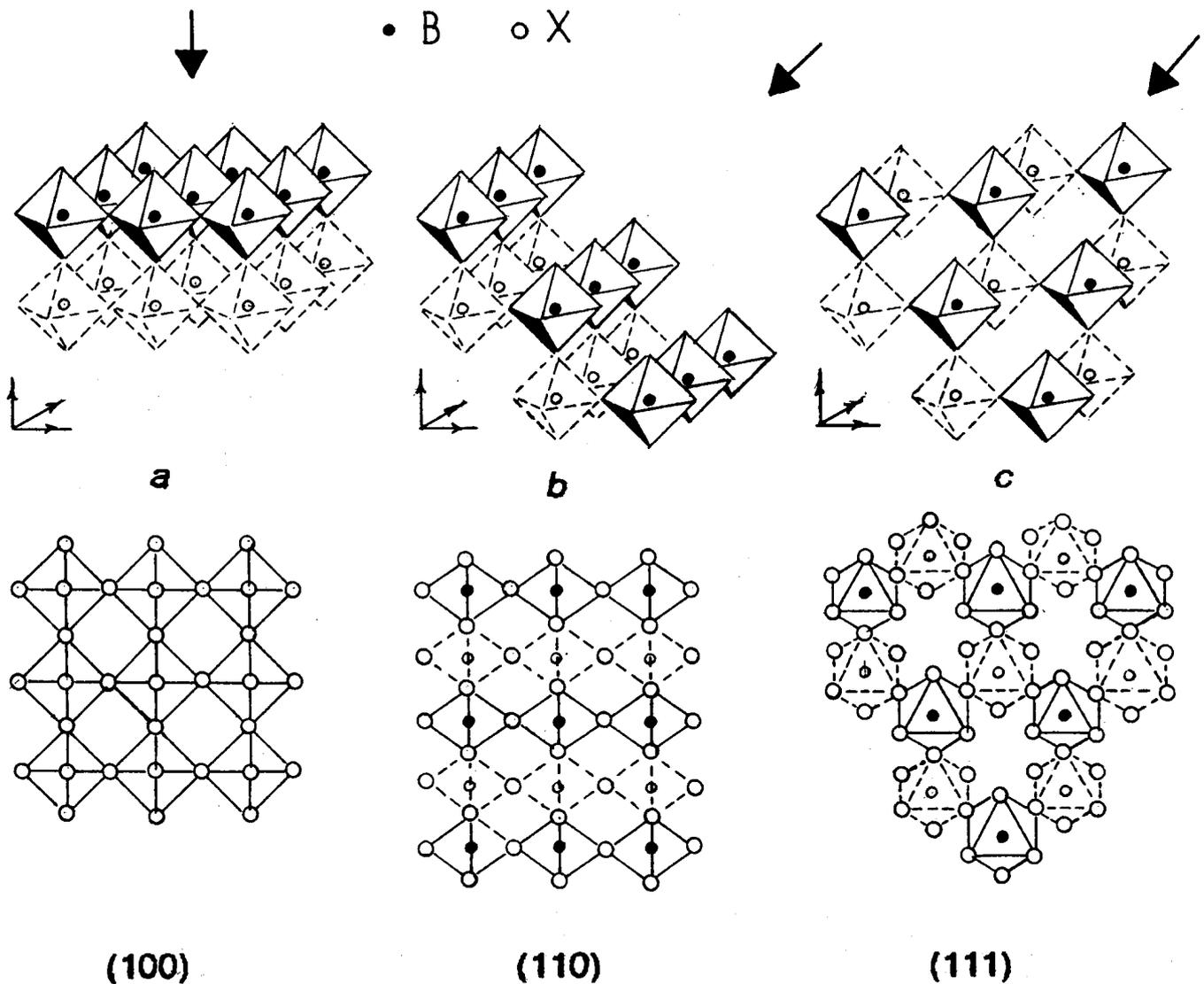


Рис. 3. Двумерные построения из связанных вершинами октаэдров, получаемых при сечении трехмерного октаэдрического каркаса $[BX_6]_{\infty\infty\infty}$ плоскостями типа $(100)_0$ (a), $(110)_0$ (b) и $(111)_0$ (c). Верхний ряд — аксонометрические проекции, нижний — проекции на секущие плоскости.

пенью заполнения октаэдрических пустот [1], то число таких кристаллов достаточно велико. Возможности синтеза новых соединений далеко не исчерпаны.

Особенно много типов структур среди слоистых перовскитоподобных кристаллов, где сохраняется основной признак структуры перовскита — бесконечная вязь связанных вершинами октаэдров (или их "остатков") в двух измерениях.

Трехмерный каркас из октаэдров в исходной структуре перовскита можно рассечь тремя способами: параллельными плоскостями типов $(100)_0$, $(110)_0$, $(111)_0$. Эти варианты иллюстрирует рис. 3. В одном из них (рис. 3, a) сохраняются квадратные одно-, двух-, ..., n -слойные перовскитоподобные пакеты, которые могут чередоваться со слоями (блоками) других типов, образуя достаточно широкое многообразие структур. В другом

варианте, выделяя из перовскитного каркаса два или $2n$ -слоев октаэдров плоскостями типа $(110)_0$ (рис. 3, b), приходим к гофрированным слоям, которые образуют семейство структурных типов, имеющих общую формулу $A_nB_nX_{3n+2}$, где $n \geq 2$. При $n = 1$ октаэдры оказываются изолированными. Примерами таких кристаллов являются соединения группы $BaMnF_4$ ($Ba_2Mn_2F_4$, $n = 2$) и $Sr_2Ta_2O_7$ ($Sr_4Ta_4O_{14}$, $n = 4$). Число представителей этого семейства достаточно велико [2,3]. Наконец, при сечении трехмерного октаэдрического каркаса плоскостями $(111)_0$ и вновь при $n \geq 2$ образуются двумерные тригональные пакеты из "лежащих на грани" октаэдров, которые расположены на разных уровнях в направлении $[111]_0$ исходного каркаса (рис. 3, c). Такие примеры встречаются в катион-дефицитных кристаллах.

Среди слоистых структур "(001)-срезы" октаэдрического каркаса наиболее богаты представителями семейства кристаллов типа Руддлесдена–Поппера и Ауривиллиуса [4,5], к близким семействам принадлежат многие анион-дефицитные кристаллы ВТСП (см. далее).

Попыток обобщения обширного экспериментального материала было сделано уже достаточно много (см., например, [6–14]), и среди этих работ можно почерпнуть ряд полезных идей, к числу которых в первую очередь следует отнести идею разделения слоистых перовскитоподобных структур на пакеты (или слои) из октаэдров или их дефицитных аналогов и промежуточные блоки (прослойки), служащие связующим звеном структур. Такой подход открыл множество новых возможностей и привел к обнаружению целого ряда семейств ВТСП.

В недавней работе авторов [15] было рассмотрено строение перовскитоподобных кристаллов, что позволило с единых позиций представить архитектуру всего множества этих структур как систем прорастания ограниченного числа пакетов, состоящих из n -слоев связанных вершинами октаэдров BX_6 ($n = 1-\infty$), включая анион-дефицитные пакеты, с известными вариантами промежуточных блоков, которые объединяют эти пакеты.

Главной задачей этой работы является попытка связать известные ряды перовскитоподобных октаэдрических структур с их катион- и анион-дефицитными аналогами в единое иерархическое построение, а также выявить системы, в которых возможен синтез новых вариантов таких структур.

2. Типы пакетов и блоков

В использованном авторами [15] подходе к перовскитоподобным пакетам относятся такие построения из октаэдров или их остатков в анион-дефицитных структурах, которые можно достроить до пакетов из n -слоев октаэдров, вводя катионы или анионы на места соответствующих вакансий. На рис. 4 приведены четыре ряда таких пакетов в порядке нарастания числа катионов В, содержащихся в их элементарных "ячейках" (числа слоев n). Формулы фрагментов приведены на рис. 4. При этом имеется в виду, что в реальных кристаллах позиции А, В и Х могут быть заняты разными ионами, в том числе и гетеровалентными.

Для ясности последующего изложения далее будут использоваться обозначения типа пакетов, характеризующие его положение в ряду и в столбце на "шахматной доске" рис. 4. Так, двухслойный пакет из октаэдров в ряду А обозначается как А2. Анион-дефицитный пакет, состоящий из слоев пирамид BX_5 (P^+ и P^- с вершинами к внешней поверхности пакета), двух слоев сеток из квадратов BX_4 (Q), т.е. $P^+ - Q - Q - P^-$, обозначается как В4 и т.д. На рис. 4 авторами [15] были введены еще два четырехслойных пакета В4' и В4'', составленные соответственно из $O - P^+ - P^- - O$ и $P^+ - P^- - P^+ - P^-$.

Первый из них встречался в реальных структурах. Каждый из рядов на рис. 4 можно было бы продолжить за счет многослойных пакетов. Так, ряд А при $n = \infty$ приводит к октаэдрическому перовскитному каркасу, а в ряду В среди ВТСП известны соединения с пакетами $P^+ - Q_{n-2} - P^-$ до $n = 8$.

Варианты промежуточных блоков, объединяющих такие пакеты в структурах прорастания, ранее были приведены в [11]. Эти примеры показаны на рис. 5. При этом авторы сочли целесообразным, с одной стороны, сократить число типов блоков, приведенных в [11]. Блоки типа NaCl (R) и типа флюорита (F) в отличие от [11] рассматриваются вне зависимости от сорта входящих в них катионов А и возможных искажений. С другой стороны, многообразие блоков из [11] дополнено в [15] новыми примерами, которые были обнаружены в последние годы в структурах слоистых кристаллов.

Важным условием при таком подходе к образованию структур прорастания является условие срастания пакетов (рис. 4) и блоков (рис. 5) только по их внешним поверхностям. Поэтому на рис. 5 были сохранены обозначения "+" и "-", а также α и β из [11]. Блоки со знаком "+" содержат, а со знаком "-" не содержат анионов на их внешних поверхностях. Ясно, что блоки "плюс" могут образовывать структуры прорастания с пакетами из рядов А, В и С1 (рис. 4). Блоки со знаком "минус" могут срастаться с анион-дефицитными поверхностями пакетов из рядов С и D. Символы α и β характеризуют блоки, которые не сдвигают (α) и сдвигают (β) соседние пакеты на $(\bar{a} + \bar{b})/2$ в базисной плоскости слоистых структур, где \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} — параметры элементарной ячейки неискаженной структуры. Правильные (неискаженные) структуры, содержащие только блоки α одного типа, как правило, принадлежат к пространственной группе $I4/mmm$. Во многих случаях симметрия реальных кристаллов понижается за счет искажений различного рода в пакетах или блоках.

В [15] было показано, что из пакетов и блоков, представленных на рис. 4, 5, можно построить все известные структуры перовскитоподобных кристаллов и синтезировать множество новых, еще неизвестных, структур.

3. Иерархия перовскитоподобных кристаллов

Ввиду многообразия типов рассматриваемых структур трудно выделить взаимосвязи между представителями разных гомологических рядов. Они оказываются сложными и порой запутанными, в том числе и из-за стремления многих авторов оригинальных работ вводить разные сокращенные обозначения для одного и того же типа структуры. Далее будут считаться родственными структуры, не только принадлежащие к одному гомологическому ряду, но и имеющие одинаковые перовскитоподобные

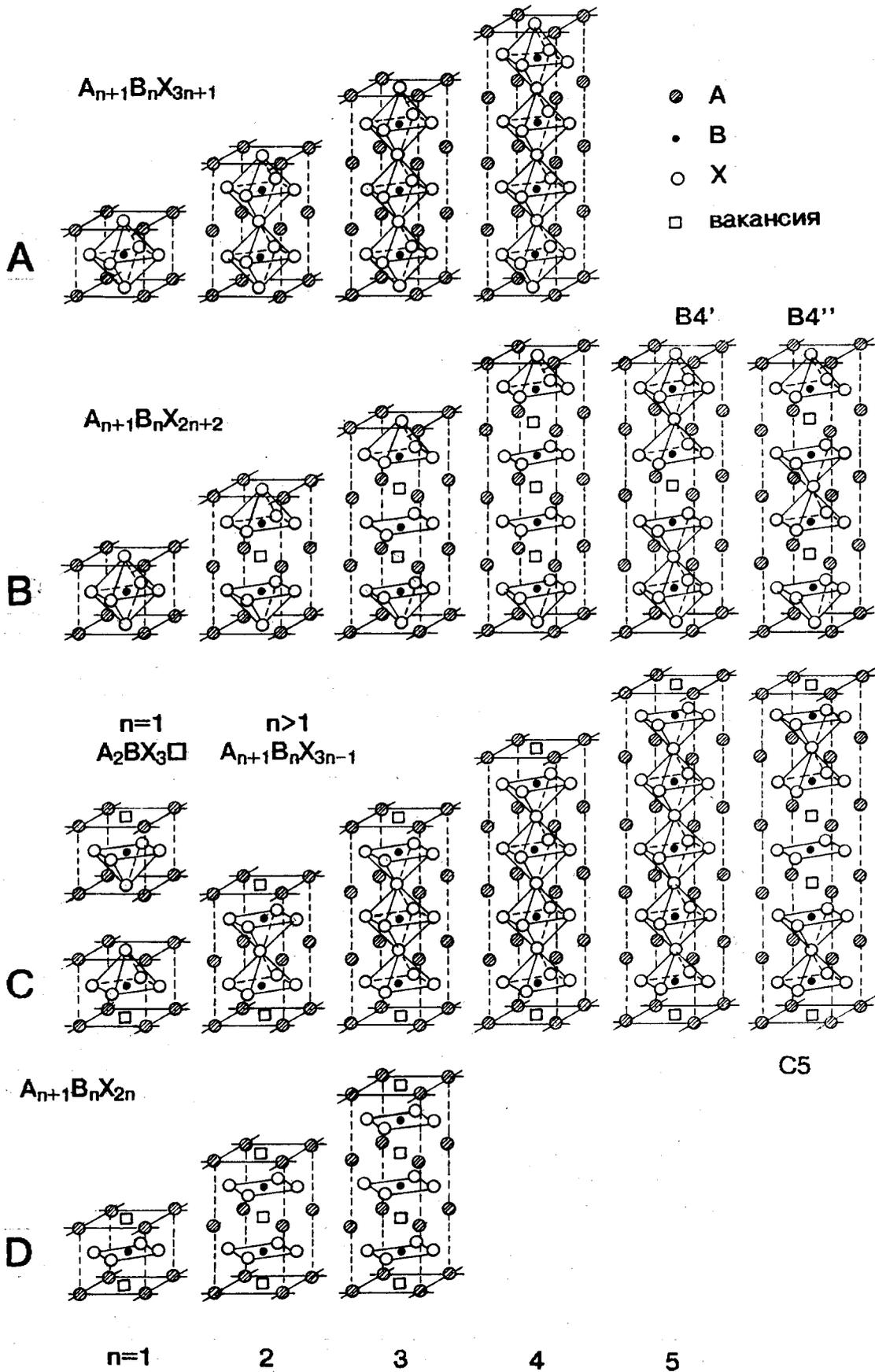


Рис. 4. Перовскитоподобные пакеты в слоистых структурах.

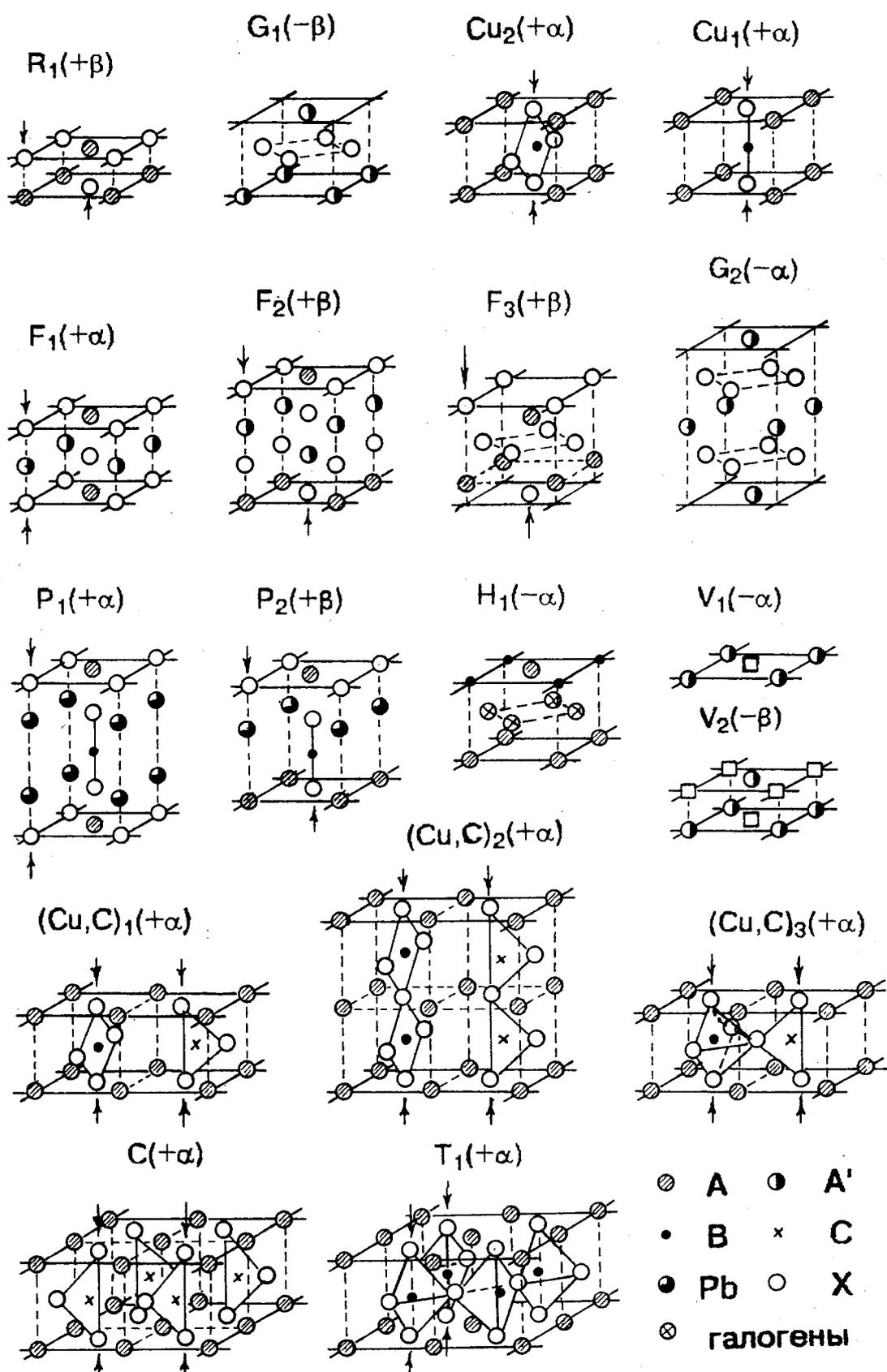


Рис. 5. Типы промежуточных блоков.



Рис. 6. Основные "окна" в иерархии перовскитоподобных кристаллов. Ряд $A_nB_nX_{3n+1}$, имеет другой тип пакета (см. рис. 3, б).

пакеты, которые могут быть разделены разными промежуточными блоками. Построение иерархии перовскитоподобных структур требует, можно сказать, многомерно-го изображения. Чтобы избежать этого, авторы решили воспользоваться принципом Windows, построив главную "панель" в виде "окон" — подчиненных панелей, которые охватывают, как правило, целые семейства стехиометрических и дефицитных структур. Последовательное раскрытие этих "окон" с учетом вариантов нестехиометрии, типов пакетов и блоков позволяет проследить многочисленные взаимосвязи между представительными типами структур из разных подчиненных панелей.

3.1. Основные "окна" в иерархии перовскитоподобных кристаллов

Из всей совокупности структурных вариантов перовскитоподобных кристаллов можно выделить крупные семейства, условно названные окнами строящейся иерархии (рис. 6).

1) Собственно перовскиты ABX_3 с *c*-типом упаковки AX_3 -слоев, более сложные стехиометрические упорядоченные и разупорядоченные структуры и их искаженные варианты.

2) Соединения $A_{1-x}B_{1-y}X_3$ — катион-дефицитные перовскиты.

3) Соединения $A_nB_nX_{3n-x}$ — анион-дефицитные структуры.

4) ABX_3 -политипы с *h*-, *hhc*-, *hc*-, ..., *hcc*-упаковками AX_3 -слоев и их дефицитные аналоги.

5) Слоистые соединения типов ABX_4 и $M-12(n-1)n$ с исходной пространственной группой $G_0 = P4/mmm$.

6) Соединения $AX(A'_nB_nX_{3n})$ — ряд Руддлесдена-Поппера и родственные структуры с пространственной группой $G_0 = I4/mmm$.

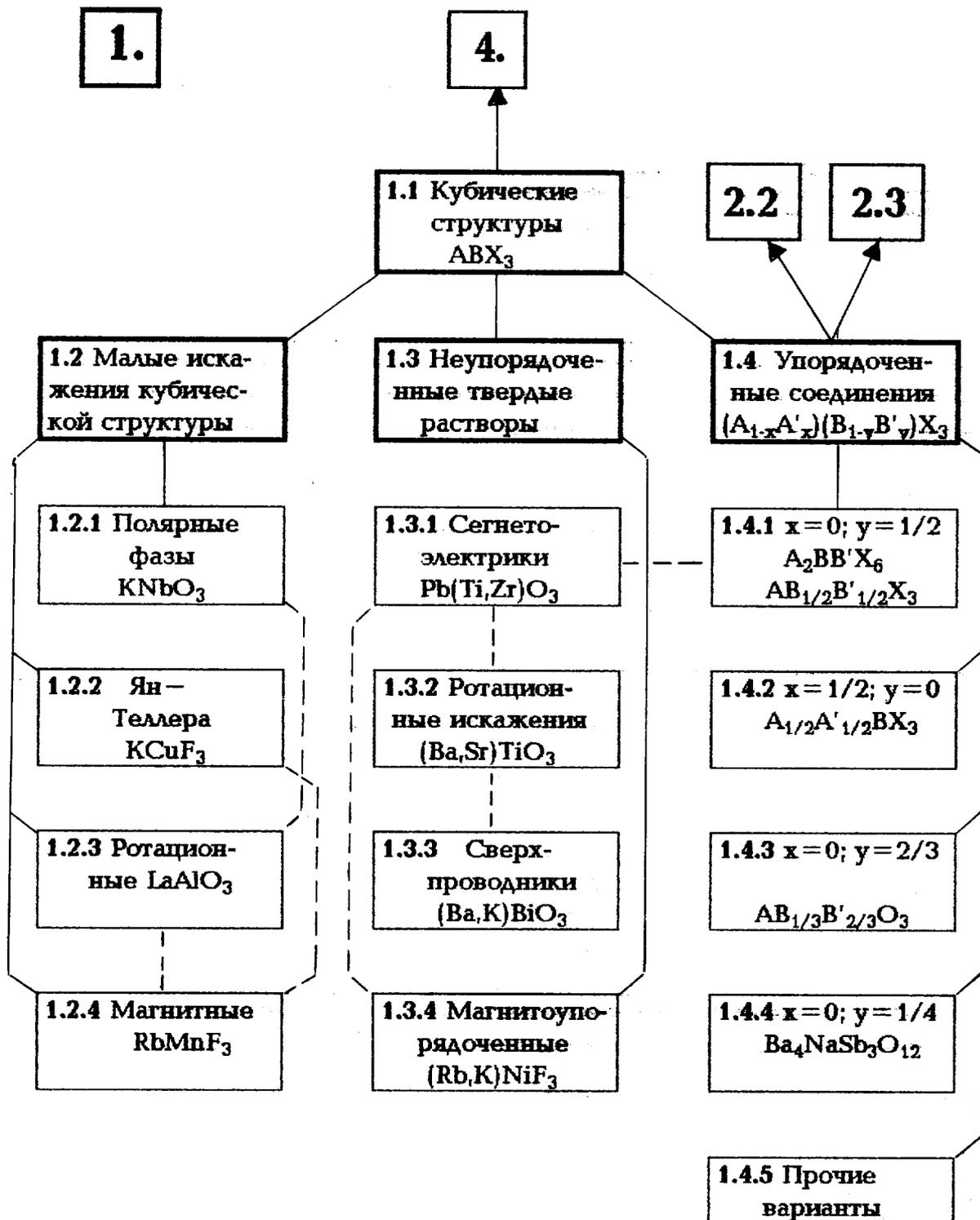
7) Соединения $A_2X_2(A'_{n-1}B_nX_{3n+1})$ — ряд Ауривиллиуса и родственные гомологические ряды ($G_0 = I4/mmm$).

8) Прочие слоистые структуры и примеры структур прорастания.

Основные связи между этими разделами иллюстрирует рис. 6. В стороне от остальных разделов на рис. 6 представлены кристаллы ряда $A_nB_nX_{3n+1}$, которые имеют октаэдрические пакеты другого типа. Рассмотрим последовательно эти "окна", нумеруя двумя цифрами основные типы структур соединений, входящих в каждую подчиненную панель (1–8), и обозначая их родство со структурными типами из других "окон" в виде квадратов с соответствующими цифровыми обозначениями.

При этом в каждой из подчиненных панелей (1–8) отмечается родство как с предыдущими, так и с последующими "окнами", что, на наш взгляд, облегчает понимание взаимосвязей между разными типами структур.

Так, на рис. 7 представлены типы соединений, объединяемых в "окне" 1 — перовскиты. Здесь в (1.1) группируются все окисные, галлоидные и другие кубические кристаллы ABX_3 , как не испытывающие структурных искажений (например, $KMgF_3$), так и высокотемператур-

Рис. 7. Стехиометрические перовскиты ABX_3 и их твердые растворы.

ные G_0 фазы кристаллов, имеющих фазовые переходы разных типов (c - $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и т.д.). В (1.2) собраны фазы с малыми искажениями исходной ячейки, которые подразделяются по типам искажений на полярные (или антиполярные) (1.2.1), например последовательные

сегнетоэлектрические ФП в $KNbO_3$ и ему подобных кристаллах, и искаженные за счет эффекта Яна-Теллера в таких кристаллах, как $KCuF_3$ (1.2.2). Большое разнообразие фаз возникает за счет ротационных искажений структуры перовскита, которые собраны в (1.2.3).

В качестве примеров можно назвать такие кристаллы, как минерал перовскит CaTiO_3 (пространственная группа $D_{2h}^{16} = Pnma$, $Z = 4$), LaAlO_3 (пространственная группа $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$, $Z = 1$) и многие другие.

Примеры разных искажений октаэдрического каркаса за счет двух типов взаимных поворотов октаэдров и их суперпозиций при последовательных ФП достаточно многочисленны. Классификация вариантов возможных ротационных искажений была приведена в [16,17]. В недавней публикации [18] на примере $\text{CaFeTi}_2\text{O}_6$ было показано, что в таблицах работ [16,17,19–21] в одном из примеров суперпозиции ротационных искажений, $(a^+a^+a^-)$ по Глезеру или $(\Psi\Psi\Phi)$ по [17], пространственная группа искаженной фазы была определена ошибочно, и истинная симметрия кристалла оказалась не $Pnmm$, а $P4_2/nmc$.

Наконец, среди магнитоупорядоченных кристаллов примером может служить RbMnF_3 . Из рис. 7 видно, что подразделы (1.2.n) во многих случаях объединены штриховыми линиями. Это отвечает тому факту, что разные варианты структурных искажений (типов ФП) нередко встречаются в одном и том же соединении. Здесь примером может служить KMnF_3 , в котором сначала имеют место два структурных ФП ротационного типа, а затем ФП в магнитоупорядоченное состояние. В других случаях сосуществуют искажения типа Яна–Теллера и магнитное упорядочение, ротационные искажения и сегнетоэлектричество и т.д.

Раздел (1.3) содержит неупорядоченные стехиометрические твердые растворы с различными комбинациями катионов $A, A' \dots$ и $B, B' \dots$. Здесь в первую очередь следует выделить двойные и тройные твердые растворы, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами (1.3.1), например $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$. Часто именно в таких твердых растворах, например в $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, имеют место как сегнетоэлектрический, так и ротационные ФП, а при вхождении парамагнитных ионов — переходы в магнитоупорядоченное состояние (1.3.4) в сочетании с ротационными искажениями. В особую группу (1.3.3) выделены сверхпроводники $(\text{Ba}, \text{K})\text{BiO}_3$ и др., где также имеют место ротационные искажения.

Упорядоченные соединения $A_{1-x}A'_xV_{1-y}B_yO_3$ (1.4) отличаются широким многообразием вариантов мультипликации исходной (G_0) ячейки. Так, при $x = 1/2$, $y = 0$ возможно несколько вариантов упорядочения. В структурном типе эльпасолита $A_2BB'X_6$ ионы B и B' занимают соседние плоскости типа $(111)_0$, которые чередуются через одну (рис. 1, b). Этот вариант упорядочения распространен достаточно широко и может быть полным (1.4.1), как в галлоидных системах типа $\text{Rb}_2\text{NaScF}_6$ и ему подобных соединений, и частичным, как в $\text{Pb}_2\text{V}^{3+}\text{V}'^5\text{O}_6$. Элементарная ячейка перовскита при этом удваивается по всем трем осям, и правильная структура эльпасолита принадлежит к пространственной группе $G_0 = O_h^5 = Fm\bar{3}m$, $Z = 4$. К этой же группе принадлежат и частично упорядоченные кристаллы. Среди соединений этой серии встречаются как полярные

искажения, так и разнообразные случаи ротационных искажений. Кристаллографические данные о возможных искажениях в такой структуре были рассмотрены в [22–24]. Возможны и другие варианты упорядочения при том же соотношении ионов $B : B' = 1 : 1$. Авторам известен лишь один пример — $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ [25], где ионы меди и олова располагаются поочередно в $(001)_0$ -слоях, а структура сильно искажена за счет малых поворотов и Ян–теллеровских искажений Cu -октаэдров. В то же время в $\text{La}_2\text{CuTiO}_6$ [26] следов упорядочения B, B' -ионов не было обнаружено и сохранились лишь ротационные искажения каркаса. Упорядочение структуры перовскита возможно не только по катионам B, B' , но и по A, A' (1.4.2). Один из известных примеров — NaBaLiNiF_6 [27].

При иных соотношениях ионов B_{1-y} и B'_y в составе соединения, например при $y = 2/3$ (1.4.3) или $y = 1/4$ (1.4.4), образуются другие типы упорядоченных структур. Среди сложных "двойных" перовскитов, которые при компенсации зарядов отвечают формулам $AB_{1/3}B'_{2/3}O_3$, известно немало систем с упорядоченными катионами B, B' . Так, согласно [28], в составах с $A^{2+} = \text{Ba}, \text{Sr}$; $B^{2+} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zr}$ и $M^{5+} = \text{Nb}, \text{Ta}$ термодинамически нестабильная фаза $AB_{1/3}B'_{2/3}O_3$ при высоких температурах преобразуется в упорядоченную модификацию 1:2 с сохранением c -упаковки AO_3 -слоев, но с разными вариантами размещения катионов B, B' . Встречалось несколько вариантов таких распределений. Наиболее часто упорядоченные структуры оказываются гексагональными (тригональными) с распределением ионов B и B' (1:2) в плоскостях $(111)_c$ в последовательности $B-B'-B'-B \dots$ [29–31]. Случаи упорядочения с удвоением кубической ячейки будут рассмотрены далее. При соотношении катионов $B : B' = 1 : 3$, например, в $\text{Ba}_4\text{NaSb}_3\text{O}_{12}$ [32] и ряде родственных соединений в упорядоченной фазе с $G_0 = Im\bar{3}m$ и $a \approx 2a_0$ ионы Na и Sb распределены так, что каждый октаэдр NaO_6 имеет своими соседями шесть SbO_6 , а каждый SbO_6 имеет два ближайших транс-октаэдра NaO_6 и четыре SbO_6 . При добавлении третьего "октаэдрического" иона встречаются примеры, когда тип упорядочения или его отсутствие зависят от величины x . Так, в $\text{Sr}(\text{Ca}_{1/3-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [33] при $x < 1/6$ система тетрагональна с $Z = 4$, а далее при $x > 1/6$ структура остается неупорядоченной по ионам A и B , что приводит к кубической структуре типа криолита с $a \approx 2a_0$.

Хотелось бы обратить внимание на то, что на рис. 7 отмечено родство кристаллов типа эльпасолита (1.4.2) с катион-дефицитными структурами типа $A_2B\Box X_6$ (2.2) и $\Box_2BB'X_6$ (2.3) (рис. 1, c, e). Опыт показал, что во всех этих семействах имеют место ротационные фазовые переходы, которые определяются одними и теми же неприводимыми представлениями исходной группы $G_0 = Fm\bar{3}m$.

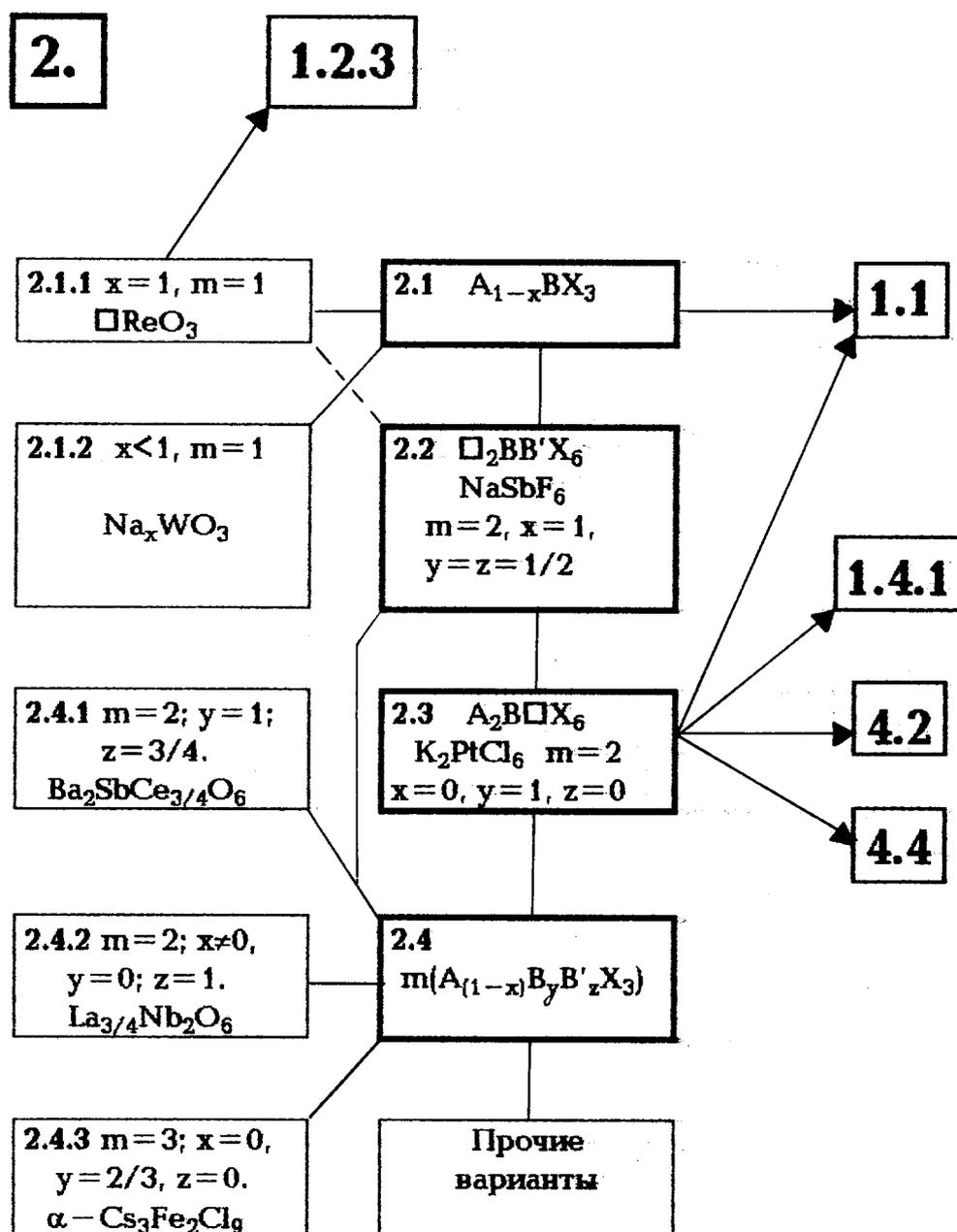


Рис. 8. Перовскиты с катионными вакансиями $m(A_{1-x}B_yB'_zX_3)$. Индекс m характеризует число единиц стехиометрического ABX_3 в формуле соединения.

3.2. Перовскиты с катионными вакансиями

”Окно” 2 главной панели (рис. 6) раскрывается на рис. 8. Соединения с неупорядоченными катионными вакансиями содержат, как правило, анионные вакансии и относятся, скорее всего, к разупорядоченным системам (1.3) или (3.1) и далее подробно не рассматриваются. Среди стехиометрических соединений можно выделить семейство структур $\square BX_3$ типа ReO_3 (2.1), которые по структурным ФП и симметрии искаженных фаз наиболее близки к соответствующим перовскитам (1.2.3)

(рис. 8). В одном из кристаллов этого типа исследовались твердые растворы $W_{1-y}M_yO_{3-y/2}$, где $M = \text{Ta}$ и Nb [34]. Введение гетеровалентного B' -иона приводит к появлению анионных вакансий. Было показано, что моноклинно искаженная структура WO_3 при малых значениях $y \approx 0.1$ переходит сначала с тетрагональную, а при $y \approx 0.2$ в кубическую O_h^1 -фазу. Сведения о других структурных фазовых переходах (СФП) в этом семействе можно найти в [20]. В специальный раздел (2.1.2) выделены вольфрамовые бронзы. В зависимости от величины x , например, в Na_xWO_3 правильная структура испытывает искажения разного типа [35].

Другим семейством катион-дефицитных стехиометрических структур являются кристаллы $A_2B\Box X_6$ типа K_2PtCl_6 (2.3), где октаэдры BX_6 изолированы (рис. 1, *c*). Многие из этих кристаллов, например K_2OsCl_6 , имеют ФП ротационного типа, близкие к ФП в эльпасолитах. Упорядоченные по катионам кристаллы состава $\Box_2BB'X_6$, например $CoZrF_6$, принадлежат к $G_0 = Fm\bar{3}m$ и тоже часто искажены за счет поворотов октаэдрических групп (2.2).

Множество других упорядоченных стехиометрических типов структур с вакансиями по катионам В объединено в разделе 2.4. Их общую формулу можно записать в виде

$$m(A_{1-x}B_yB'_zX_3), \quad (1)$$

если иметь в виду, что и на местах А могут быть разные катионы. В упорядоченных структурах x и y — рациональные дроби. Примерами таких кристаллов (2.4.1) являются $Ba(Sb_{1/2}Ce_{3/8}\Box_{1/8})O_3$ [36,37], а также $La_{0,38}NbO_3$ [38].

В первом из этих соединений незанятой оказывается 1/8 часть октаэдров, и эти вакансии образуют ячейку F -типа, а Sb и Ce практически полностью упорядочены. Таким образом, это соединение оказывается тетрагональным ($P4/mmm$) с параметрами $a \approx 2\sqrt{2}a_c$, $c \approx 4a_c$ и $Z = 4$, где a_c — параметр правильного перовскита. Существует и ряд более сложных соединений с упорядоченными вакансиями. При этом отношение занятых и пустых октаэдров может составлять не только 7 : 1, но и 15 : 1 и даже 31 : 1 [39,40]. Второй кристалл вакантен по катионам А в последовательности $A-\Box-A-\Box-A$ вдоль главной оси тетрагональной ячейки ($a = a_c$, $c \approx 2a_c$), но и позиции А имеют заселенность $g \approx 0.8$. Символ m в общей формуле и на рис. 8 характеризует мультипликацию исходной ячейки.

3.3. Перовскитные структуры с анионными вакансиями

Многообразие анион-дефицитных перовскитов $ABX_{3-\delta}$ определяется тем, что в соединениях, содержащих ионы переменной валентности, значение δ может быть в пределах от нуля до единицы.

На рис. 9 представлены группы с разными вариантами распределения таких вакансий в исходной структуре перовскита. Изолированные анионные вакансии могут быть разупорядоченными при произвольных значениях δ , как это имеет место в $SrTiO_{3-\delta}$ (3.1), и упорядоченными (3.2), например, при $\delta = 1/2$ в $Sr_2Ti_2O_5$ [41]. Но наиболее представительные структуры, содержащие $[110]_c$ - или $[100]_c$ -ряды анионных вакансий (3.3). В первом случае (3.3.1) примерами могут служить структуры типа браунмиллерита, $LaSrCuGaO_5$ или $Ca_3TiFe_2O_8$, а также $Nd_{1/3}Ba_{2/3}Fe_3O_{3-\delta}$ [42]. В этих соединениях ряды вакансий распределены по-разному.

И в тех случаях, когда анионные вакансии расположены рядами вдоль направлений $[100]_0$ (3.3.2), тип структуры зависит от взаимного расположения таких рядов,

начиная от составленной из связанных в каркас пирамид в структуре типа $Ca_2Mn_2O_5$, до структуры $La_2Ni_2O_5$, где чередуются плоскости из октаэдров с плоскостями рядов квадратов NiO_4 .

Многочисленные варианты иного расположения рядов вакансий представлены в разделе (3.3.3). Здесь примерами могут служить такие соединения, как $La_2Sr_6Cu_8O_{16+\delta}$ [43] или $La_4BaCu_5O_{13}$ [44].

Группа соединений, содержащих вакансии закономерно расположенные в $(001)_c$ -плоскостях (3.4) (рис. 9), также достаточно многочисленна. Примерами могут быть $YBaFeCuO_{5+\delta}$ и $Ba_2InCuO_{4.53}$. В первом соединении практически отсутствуют кислороды, связывающие слои октаэдров в перовските (через один слой), и образуются сдвоенные пакеты из $(Cu,Fe)O_5$ -пирамид (пакеты С2 на рис. 4). Во втором случае обеднены кислородом плоскости $[CuO_2]_{\infty\infty}$, где заселенность близка к 25% [45]. Тетрагональные ячейки этих кристаллов имеют параметр $c \approx 2a_c$ (3.4.1).

Раздел (3.4.2) содержит варианты дефицитных структур с утроенной ячейкой вдоль главной оси ($c \approx 3a_0$). Здесь $(001)_0$ -плоскости вакансий располагаются в каждом третьем слое октаэдров, что приводит к перовскитоподобным пакетам из слоев пирамид и октаэдров (С3 на рис. 4), например, в $LaBa_2Fe_3O_8$, который упорядочен по ионам А (Ва внутри пакетов, La между ними), или в $LnTaBa_2Cu_2O_8$ с упорядочением ионов В (Та в октаэдрах, а Cu — в пирамидах) [46,47].

Особую группу составляют структуры соединений типа Y-123: $LnM_2Cu_3O_{7-\delta}$, где $M = Ba, Sr$ (3.5.1), и родственные кристаллы (3.5.2, 3.5.3). Здесь анионные вакансии расположены как в плоскостях $(001)_c$, так и в рядах $[100]_c$ и/или $[010]_c$ [48,49].

Эти кристаллы в литературе принято рассматривать как анион-дефицитные перовскиты с утроением одной из осей кубической ячейки. В последствии выяснилось, что слои из квадратов CuO_4 или гантелей CuO_2 легко замещаются треугольными (CO_3, NO_3) -группами или тетраэдрическими группами GaO_4, AlO_4 и др. Поэтому структуры всех таких кристаллов было предложено [15,50] рассматривать как системы прорастания пакетов В2 с блоками $Cu_2(+\alpha), Cu_1(+\alpha), C(+\alpha)$ и $T_1(+\alpha)$ (рис. 4 и 5) соответственно для $YBa_2Cu_3O_7, YBa_2Cu_3O_6, (YCa)_2Ba_4Cu_5(CO_3)O_{11}$ [51] и $YSr_2GaCu_2O_7$ [52].

Интересен пример $LaBa_2CuCo_2O_8$. Избыточный кислород в этом кристалле преобразует пирамидальные слои в структуре $YBa_2Cu_3O_7$ в двойные октаэдрические [53].

На рис. 9 (см. (3.4.4)) приведены также примеры соединений содержащих четырехслойные пакеты В4 ($La_2Ba_2Cu_2Sn_2O_{11}$ [54]). Известны также структуры с пятислойными пакетами из слоев пирамид, окаймляющих тройные октаэдрические пакеты $(CaBaSm_2Cu_2Ti_3O_{14}$ [55]). Ионы меди здесь упорядочены в слоях пирамид. Особую группу составляют купраты $LaBa_2Cu_4O_9$ [56], где пакеты В2 разделены "стенками" из сдвоенных рядов CuO_4 -квадратов (3.5.3).

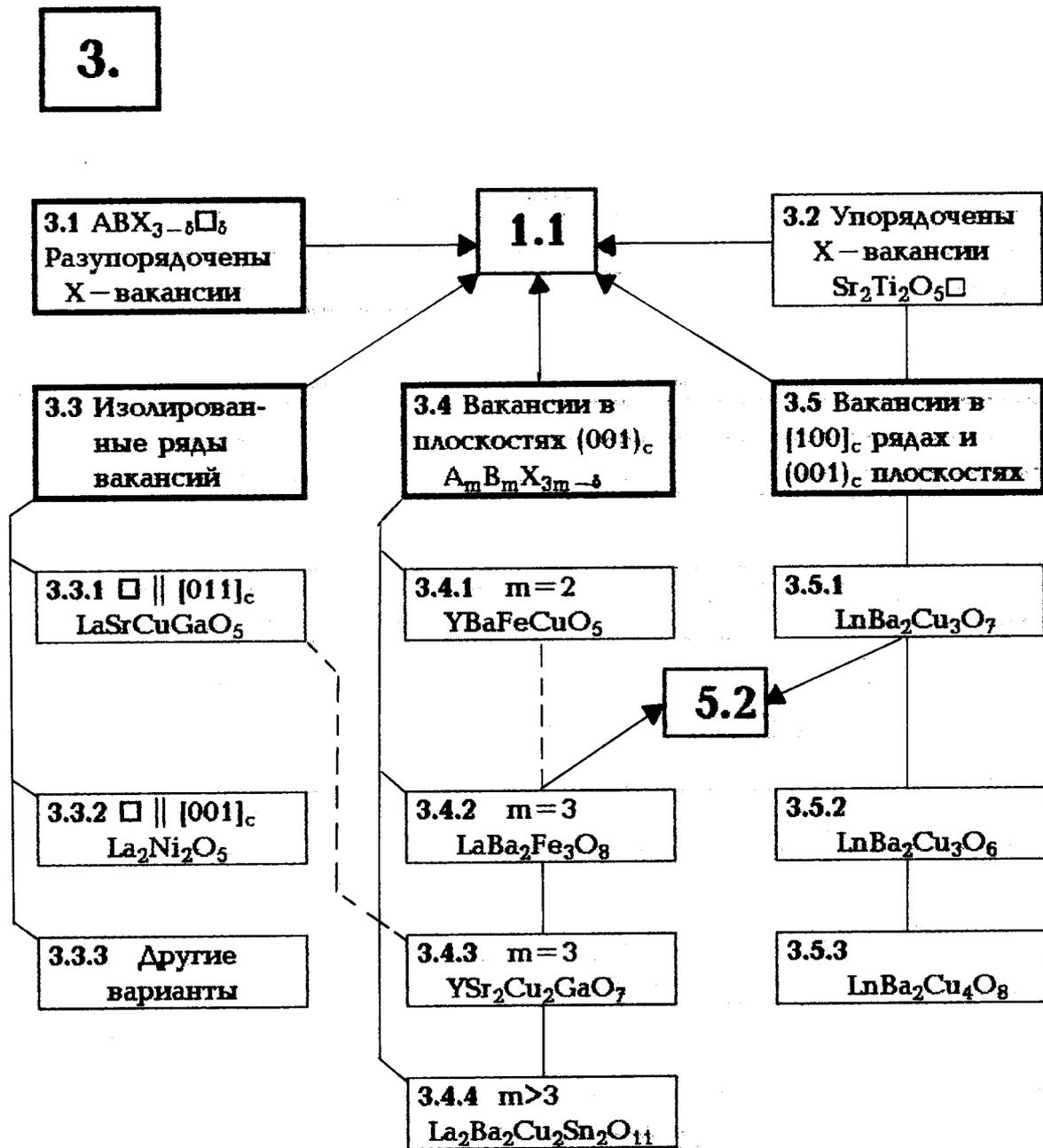


Рис. 9. Анион-дефицитные структуры типа перовскита. Здесь и далее в квадратах типа (1.1) и (5.2) конкретизируется родство между типами структур из предыдущих и последующих "окон".

3.4. Политипы ABX_3

Политипы ABX_3 и их аналоги, дефицитные по катионам, составляют "окно" 4 на рис. 6. Это "окно" раскрыто на рис. 10. Здесь главную линию составляют стехиометрические структуры ABX_3 , расположенные в порядке $(c) - hcc - hc - hhc - h$, отвечающем уменьшению числа AX_3 -слоев, упакованных по кубическому мотиву. Им соответствуют обозначения (4.1–4.4). В раздел (4.5) собраны другие политипные структуры, число которых теоретически бесконечно [57]. Для полноты картины

на рис. 10 введены и соединения ABX_3 с c -упаковкой, которые уже рассматривались на рис. 7, 8. В каждом из разделов (4.1–4.5) известны как стехиометрические соединения $(4, m, 1)$, так и катион-дефицитные аналоги $(4, m, 2)$ [57,58]. Последние могут принадлежать к разным структурным типам. Например, в соединениях $A_3B_2X_9$ с hcc -упаковкой известны два типа структур: $Cs_3Gr_2Cl_9$ и $Cs_3Bi_2Cl_9$, различающиеся способами расположения катионных вакансий. В некоторых стехиометрических ($RbMnCl_3$) и дефицитных ($Cs_3Bi_2I_9$) кристаллах с такой упаковкой известны сегнетоэластиче-

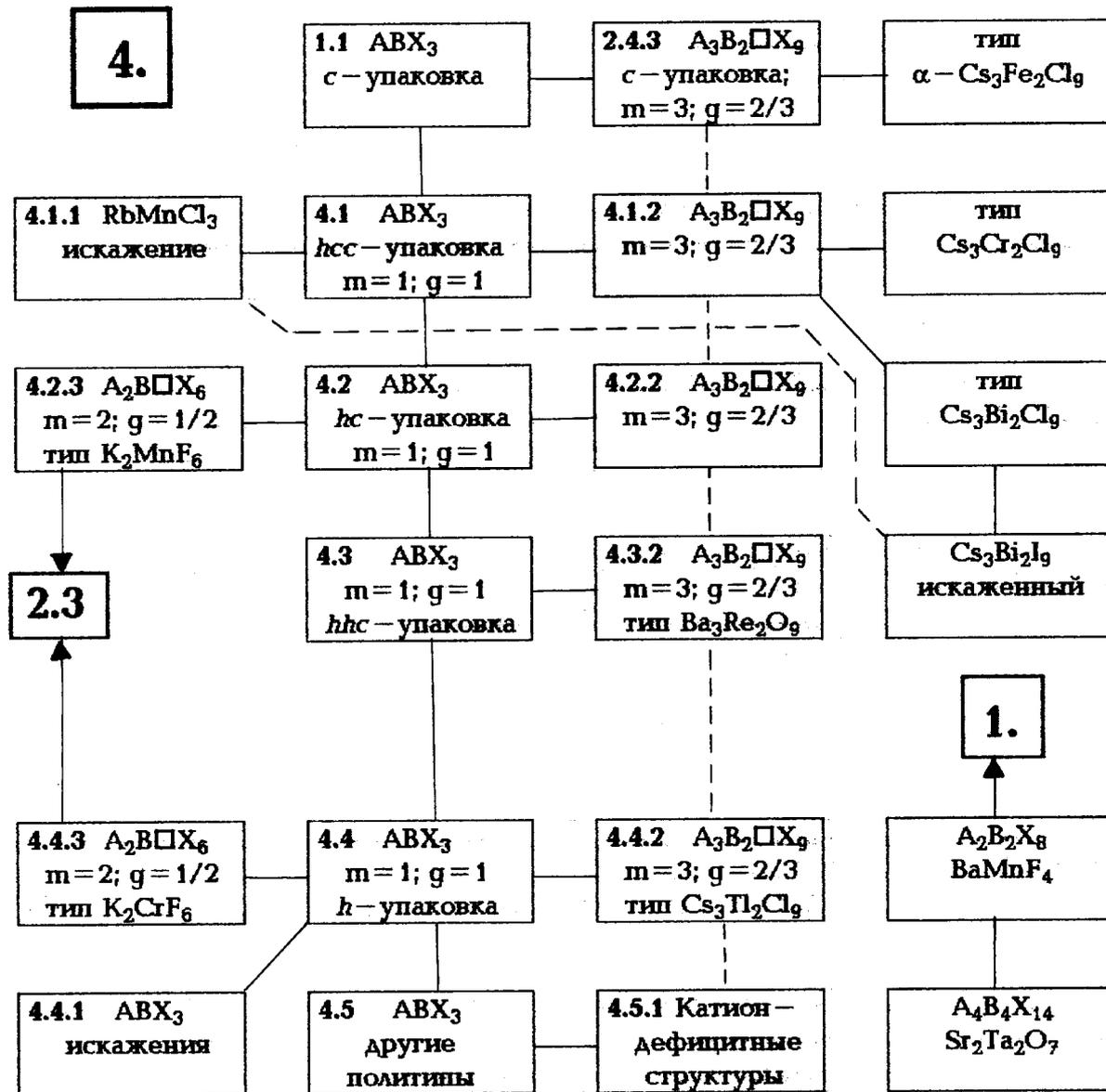


Рис. 10. Политипы $A_mB_nX_{3m}$, $n \leq m$, $n/m = g$. Для полноты повторно приведены как стехиометрические ABX_3 с c -упаковкой (1.1), так и их катион-дефицитные аналоги (2.4.3).

ские ($RbMnCl_3$) и сегнетоэлектрические фазовые переходы [59,60].

Кристаллы состава $AB_{2/3}X_3 \equiv A_3B_2\Box X_9$ есть и в других политипах, а соединения $AB_{1/2}X_3 \equiv A_2B\Box X_6$, насколько нам известно, встречались только в соединениях с c -, hc - и h -упаковками слоев. На рис. 10 им соответствуют подразделы (4.2.3) и (4.4.3), отмечено родство со структурой типа $K_2Pt\Box Cl_6$ (2.3). Катион-дефицитные варианты во всех политипах ABX_3 немногочисленны.

Наконец, полезно отметить группу кристаллов ABX_3 с h -упаковками, которые испытывают последовательные ФП либо ян-теллеровского типа, например $CsCuCl_3$, либо с возникновением сегнетоэлектрических фаз как в $RbMnBr_3$ (4.4.1), а также многочисленные политипы

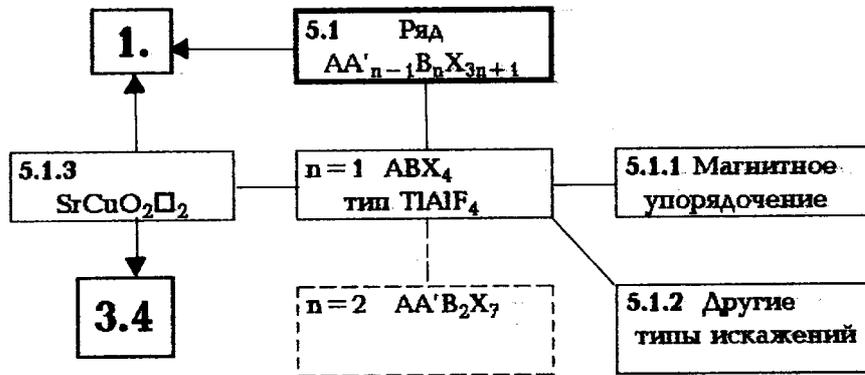
ABX_3 , $A_3B_2X_9$ и т.д., содержащие органические катионы, в которых известны структурные фазовые переходы [61–63]. На рис. 10 обособленно представлены и соединения ряда $A_nB_nX_{3n+1}$, имеющие другой тип пакета (рис. 6 и 3, b).

3.5. Структуры соединений типа $12(n-1)n$

В этом разделе рассматриваются слоистые перовскитоподобные кристаллы, которые близки по структуре к обширному ряду $M-12(n-1)n$ сверхпроводников, где $M = Tl, (Pb, Tl), (Tl, Cr), (Ag, Cu), Cu$ и др. (рис. 11).

5.

a



b

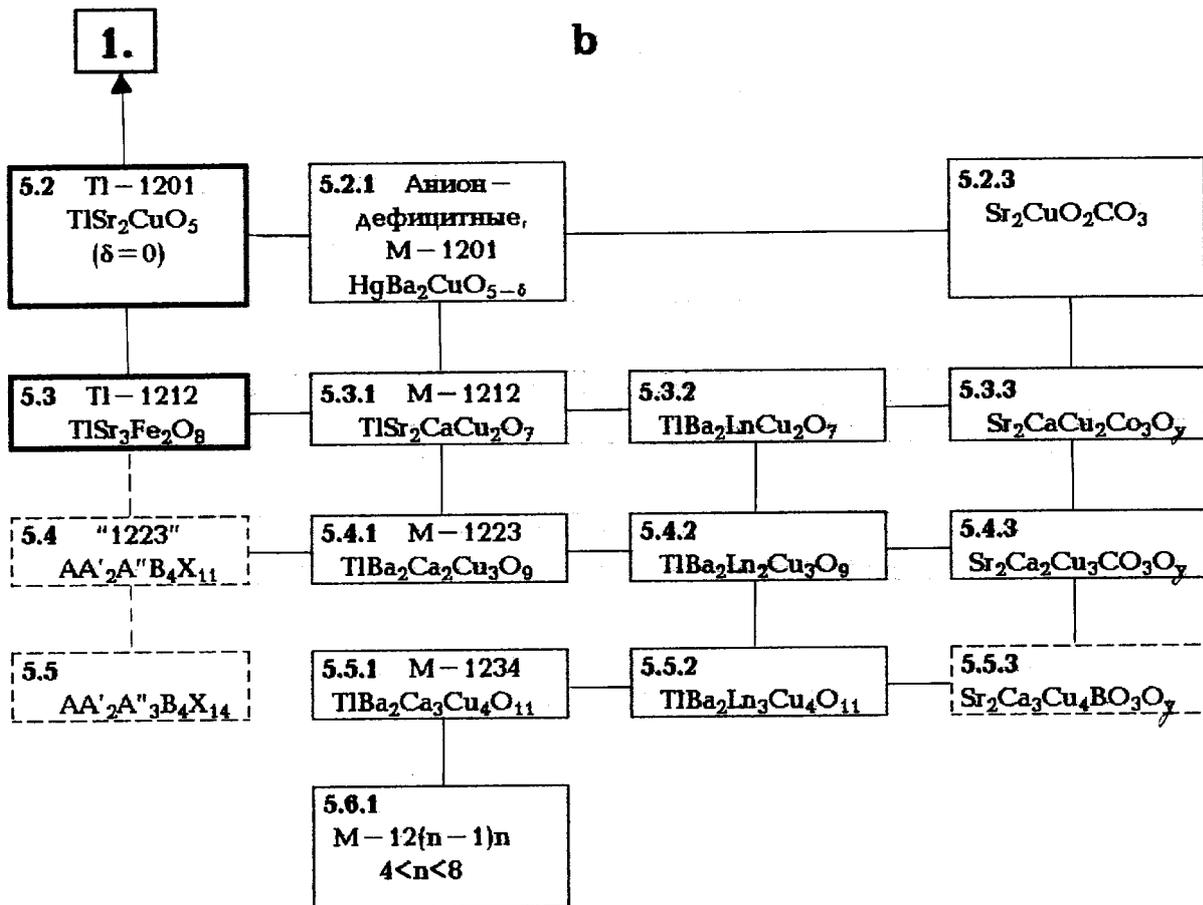


Рис. 11. Перовскитоподобные кристаллы с $G_0 = P4/mmm$. а) Гипотетический ряд $AA'_{n-1}B_nX_{3n+1}$ и примеры структур, родственных его первому члену. б) Соединения ряда $MX_{1-\delta}(A'_2A''_{n-1}B_nX_{3n+1})$ и родственные структуры. Общепринятым обозначением основного ряда является $M-12(n-1)n$, где $M = Tl, Hg, Pb, Cu$ и др.

В соединениях гипотетического ряда

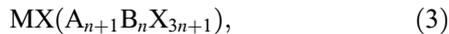


пока известны только представители кристаллов состава ABX_4 ($n = 1$) с крупными неорганическими катионами Cs, Rb, Tl и цепочечными органическими группами $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2]^+$. Если ионы B^{3+} парамагнитны, это приводит к ФП в магнитоупорядоченное состояние (5.1.1). В этой же группе кристаллов широко распространены СФП ротационного типа и их последовательности (5.1.2) [20,64,65], а также встречаются искажения типа Яна–Теллера.

Структуры соединений этого ряда легко представить себе на основе прорастания пакетов ряда А, не содержащих катионов А в октаэдрических слоях, и блоков $V_1(-\alpha)$ (рис. 5).

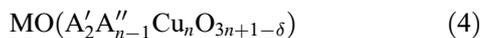
Кристаллы SrCuO_2 , $AA'B_2X_5$ и т.д. могут в равной степени рассматриваться и как перовскиты с вакансиями $ABX_2\Box$, $A_2B_2X_5\Box$, и как дефицитные варианты того же гипотетического ряда (2). Тогда их формулы можно записать в виде $ABX_2\Box_2$, $A_2B_2X_5\Box_2$ и т.д. В таком представлении структура SrCuO_2 состоит из пакетов D1 и того же блока $V_1(-\alpha)$, а рассмотренная выше структура $\text{YBaFeCuO}_{5+\delta}$ [66] составлена из пакетов C2 и блоков $V_1(-\alpha)$. Второй вариант представляется более предпочтительным. Среди перовскитов $ABX_2\Box$ хотя и известны соединения с таким содержанием вакансий, но при максимальном значении $\delta = 1$ в $ABX_{3-\delta}$ слоистые структуры не встречались.

Разделы (5.2–5.5) содержат стехиометрические соединения ряда



где $M = \text{Tl}, (\text{Tl}, \text{Pb}), \text{Cu}, (\text{Tl}, \text{V}), \text{Hg}$ и др., $A = \text{Ba}, \text{Sr}$.

Авторам известны только представители двух первых членов этого ряда, например $\text{TlSr}_2\text{CuO}_5$ и $\text{TlSr}_3\text{Fe}_2\text{O}_8$ [67]. И их структуры состоят из пакетов A1 и A2 и тоже объединены блоками $V_1(-\alpha)$ (рис. 4, 5). Можно думать, что в ближайшем будущем будут синтезированы и следующие члены этого ряда, содержащие не только ион железа. В то же время купраты ряда $M-12(n-1)n$

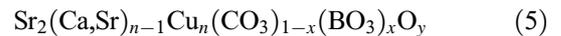


($A' = \text{Ba}, \text{Sr}, A'' = \text{Ca}$), в который в качестве первого члена входит и $\text{TlSr}_2\text{CuO}_5$ из ряда (3), являются при $n > 1$ анион-дефицитными аналогами ряда (3) с пакетами B_n ($n \geq 1$) и такими же блоками $V_1(-\alpha)$ (5.2.1–5.2.6). Известно, что при частичном замещении иона $A'' = \text{Sr}, \text{Ba}$ в соединениях типа $\text{TlSr}_2\text{CuO}_5$, например, на лантаноид плоскости AX существенно обедняются кислородом и в $\text{TlBa}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{CuO}_{5-\delta}$ [68], а также в $(\text{Pb}_{0.5}\text{Hg}_{0.5})(\text{Sr}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{CuO}_{5-\delta})$ [69] и др. наблюдались СП-переходы.

Особенно много представителей было синтезировано среди анион-дефицитных многослойных соединений типа

$12(n-1)n$ (5.3.1–5.6.1), $n \geq 2$. В таллиевом ряду $12(n-1)n$ получены соединения до $n = 5$, при замене Tl на Cu — до $n = 6$ [70,71], а при замещении Tl на Hg и при синтезе под давлением получены поликристаллические, не всегда однофазные, образцы с $n = 6$ [72] и даже с $n = 8$ [73]. Как правило, температуры переходов в сверхпроводящее состояние сначала возрастают с числом слоев в перовскитоподобном пакете, а потом снижаются [74].

В последние годы в условиях синтеза под давлением была получена группа соединений, содержащих треугольные группы CO_3, VO_3 и принадлежащих ряду [75]



(см. (5.2.3)). Первый из них очень близок к соответствующим перовскитам и к Tl-1201. Последующие члены ряда имеют перовскитные пакеты такие же, как и в Tl-12($n-1$)n, $n = 2, 3$, но теперь пакеты объединены промежуточными слоями из треугольных групп. Эта серия соединений на рис. 11 обозначена как (5.2.3, 5.3.3, 5.4.3). Соединения являются ВТСП с $T_{\text{max}} = 115 \text{ K}$ ($n = 3$).

3.6. Фазы Руддлсдена–Поппера и родственные структуры

На рис. 12 раскрывается ”окно” б главной панели. Как и в предыдущем разделе, основным стержнем здесь является вертикаль, отвечающая наращиванию числа слоев в стехиометрических соединениях ряда Руддлсдена–Поппера [76]



(см. (6.1–6.4) на рис. 12). Довольно часто для соединений этого ряда используются обозначения: 0201, 0212, 0223 и т.д. для $n = 1, 2, 3 \dots$ соответственно. Их структуры составлены из пакетов ряда А и блоков $R_1(+\beta)$, которые имеют с пакетами общие анионы. Блоки R_1 сдвигают соседние пакеты на $(\bar{a} + \bar{b})/2$, и поэтому все неискаженные за счет ФП кристаллы этого ряда имеют объемно центрированные группы $I4/mmm$ ($Z = 2$). Галоидные соединения ряда (6) нередко содержат вместо ионов А органические группы алкиламмония: $(\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{NH}_3)^+$, где $m = 1-18$ [77]. Такие линейные ионы раздвигают пакеты, ослабляют взаимодействие между ними; в этих кристаллах до недавнего времени активно исследовались ФП магнитной природы [78].

Иногда среди окисных кристаллов ряда (6) встречаются и полярные фазы, например $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ [79]. К этому же ряду принадлежит и группа соединений $\text{MCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, гдк М — щелочной катион [80,81]. Они оказались способными к ионообменным реакциям и обладают фотокаталитическими свойствами.

Подразделы рис. 12 содержат анион-дефицитные структуры как с неупорядоченными, так и с упорядоченными вакансиями. Например, в (6.1.1) входят соединения $A_2BX_{4-\delta}$, где $\delta < 1$, а в (6.1.3) такие, как тетрагональный

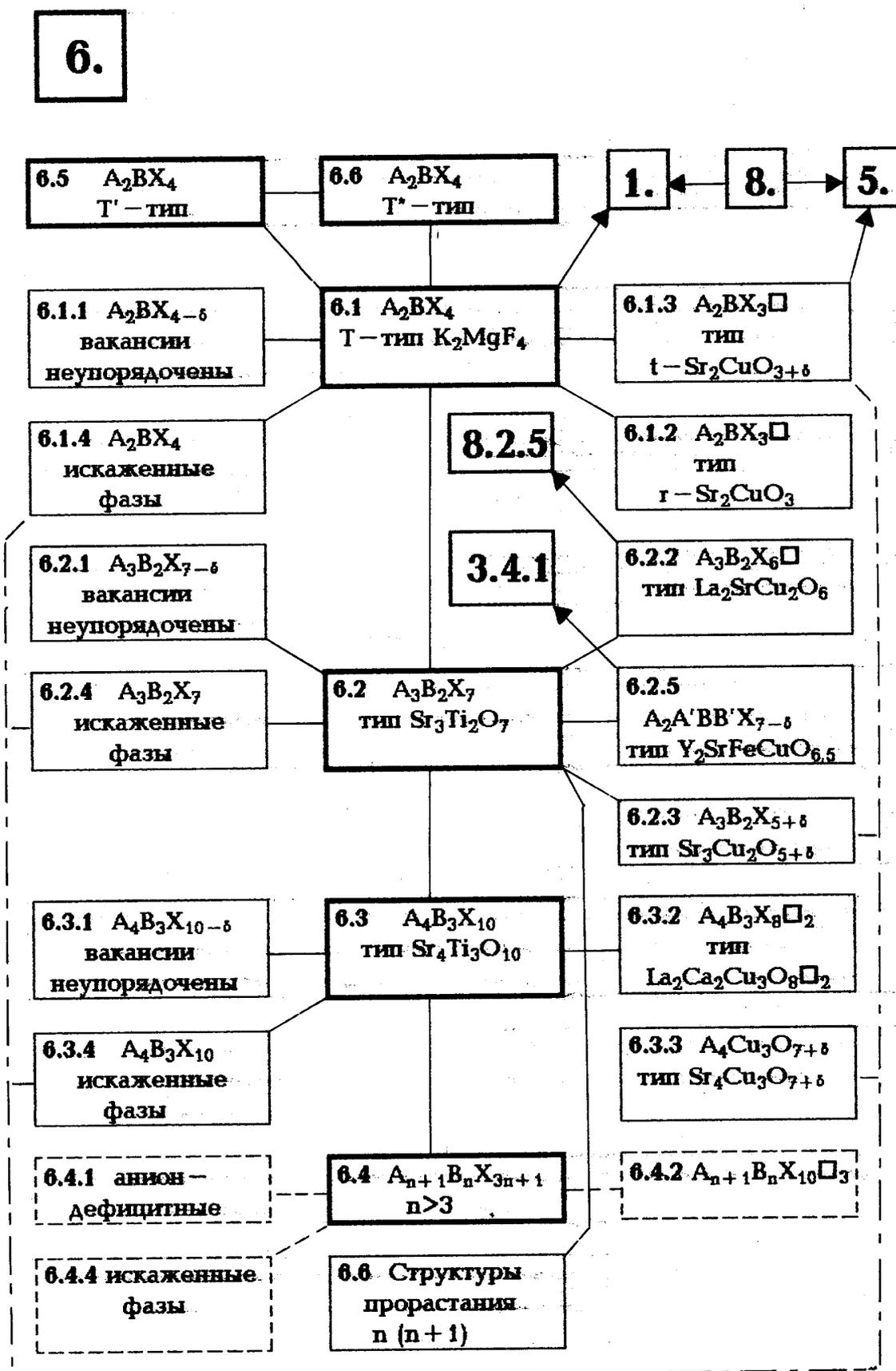


Рис. 12. Соединения ряда Руддлсдена-Поппера $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ и родственные структуры.

$\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$, в том числе и с разными А- и В-катионами и Х-анионами [82,83]. Ромбические фазы Sr_2CuO_3 и Ca_2CuO_3 входят в подраздел (6.1.2). Большую группу стехиометрических соединений A_2BX_4 (6.1.4) составляют кристаллы с различными типами искажений, таких как ян–теллеровские (K_2CuF_4), ряд магнитоупорядоченных соединений, и с многочисленными вариантами ротационных искажений, при которых изменения симметрии, в том числе и при последовательных СФП, описываются комбинациями поворотов октаэдров. Ярким примером является La_2CuO_4 [84,85].

Подобным же образом в кристаллах с двойными и тройными слоями октаэдров в пакетах реализуются структуры с неупорядоченными анионными вакансиями (6.2.1), (6.3.1) и вакансиями, преобразующими эти октаэдры в сдвоенные пакеты из пирамид (В2 на рис. 4), например, в $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$ [86] и в тройные пакеты с плоскими слоями CuO_2 между слоями P^+ и P^- пирамид (В3 на рис. 4), как в $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ [87,88] предложил общую формулу ряда

$$\text{A}_2\text{A}'_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{2n+2}\square_{n-1}, \quad (7)$$

который объединяет $\text{Sr}_2\text{CuO}_{4-\delta}$, $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$ и $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ [89].

Близким к $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (6.2) является кристалл $\text{Y}_2\text{SrFeCuO}_{6.5}$ [90] (см. (6.2.5)). Здесь атомы Fe и Cu неупорядочены и расположены в пакетах типа С2.

Несколько в стороне стоят соединения A_2BX_4 с T' - и T^* -структурами (6.5), (6.6). Сюда же отнесена и единственная известная авторам структура оксифторида $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{F}_2$ [91].

На рис. 12 для фаз Руддлсдена–Поппера с многослойными ($n > 3$) пакетами штриховыми квадратами показаны анион-дефицитные и искаженные структуры кристаллов. Примеры таких соединений авторам еще не встречались, но несомненно, что они могут быть синтезированы в будущем.

Штрихпунктирными линиями на рис. 12 обозначены связи между двумя группами кристаллов. Одна из них объединяет анион-дефицитные соединения, входящие в (6.1.3, 6.2.3, 6.3.3), которые составляют гомологический ряд (7). Второй и третий члены этого ряда еще не были синтезированы в однофазной форме, и их параметры были определены при исследованиях многофазных образцов. Другая штрихпунктирная линия на рис. 12 связывает искаженные фазы стехиометрических соединений рассматриваемого ряда. Их родство заключается в единой природе наиболее часто встречающихся ротационных искажений.

Наконец, и основной стержень этого рисунка, и многие подчиненные ему типы перовскитоподобных структур объединяются с другими "окнами" не только в указанных сплошными линиями местах, но и, так сказать, "в иной плоскости" (см. квадраты на рис. 10). Речь идет о том, что соединения $\text{Tl-12}(n-1)n$ (рис. 11) ряда Руддлсдена–Поппера (рис. 12), ряда Ауривиллиуса и других гомологических рядов (см. далее) родственны в том отношении,

что все они содержат одинаковые (анион-дефицитные) пакеты октаэдров и различаются лишь составами промежуточных блоков. Об этих связях речь пойдет в разделе 3.8. Соединения из подраздела (6.2.5) имеют те же пакеты С2, что и YBaFeCuO_5 (см. подраздел (3.4.1) на рис. 9 и 12).

3.7. Фазы Ауривиллиуса и родственные гомологические ряды

Фазы Ауривиллиуса, Tl_2 - и Vi_2 -ряды ВТСП имеют много общего как между собой, так и с другими гомологическими рядами. Взаимосвязи между ними иллюстрирует рис. 13. В разделе (7.1) этого рисунка представлены стехиометрические соединения типа фаз Ауривиллиуса

$$\text{A}_2\text{X}_2(\text{A}'_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}) \quad (8)$$

(7.1.1–7.1.4) в порядке нарастания числа слоев в октаэдрических пакетах ряда A_n на рис. 4, дефицитных по катиону А со стороны блоков типа $\text{G}_1(-\beta)$ (рис. 5). Кристаллы этого семейства с $\text{B} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ta}$, как правило, имеют при комнатной температуре искаженные и чаще всего полярные структуры, а также один или несколько СФП при высоких температурах. Сведения о высокотемпературных фазах этих кристаллов ограничены и часто противоречивы. Дальнейшее изучение СФП в этом семействе кристаллов представляется целесообразным. Для ряда кристаллов A_2BX_6 с парамагнитными ионами известны также ФП, связанные с магнитным упорядочением и искажениями типа Ян–Теллера. Многослойные аналоги таких кристаллов до $n = 8$ приведены в [2,3].

Относительно редки в этом семействе катион-дефицитные соединения. Попытки создания анион-дефицитных структур, например, в $\text{Vi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ [92] успехом не увенчались. В то же время возможности синтеза новых соединений на основе твердых растворов в этом ряду достаточно широки, и при выборе подходящей технологии могут быть получены многие новые кристаллы с полезными для практики свойствами. Ярко выраженная слоистость, особенно в многослойных ($n > 1$) представителях этого ряда, делает актуальными попытки создания технологии получения более или менее изометричных кристаллов и слоистых композитных структур (см. [93]).

Близки к фазам ряда Ауривиллиуса некоторые оксигалогениды, например $(\text{Vi}_2\text{O}_2)_2\text{NbO}_4\text{Cl}$ [94]. В этой структуре дефицитные по иону А пакеты A1 также прорастают с блоками $\text{G}_1(-\beta)$ так, что фрагменты A1-G_1 и $\text{G}_1\text{-A1}$ разделены слоем атомов хлора. Эта структура сильно искажена. Известны также многие другие соединения, которые являются структурами прорастания перовскитных пакетов, блоков G_1 и слоев галоидов (Cl, Br) [94]. Такие висмутовые соединения близки к фазам Силлена (7.1.6) и их часто называют соединениями "випокс" [94–96].

В ряду

$$(\text{M}_2\text{O}_2)\text{A}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4} \quad (9)$$

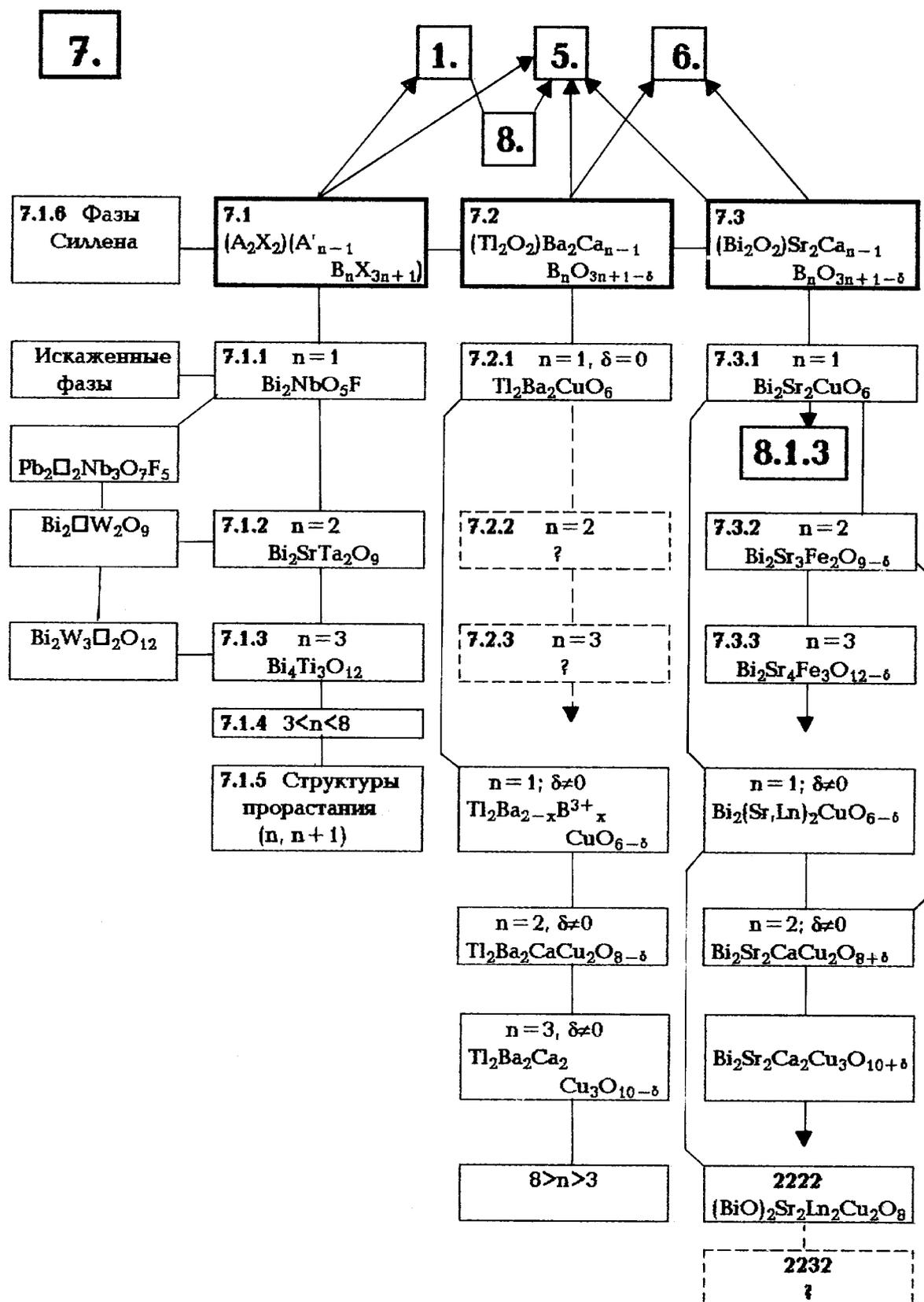
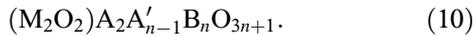


Рис. 13. Фазы Ауривиллиуса $(A_2X_2)(A'_{n-1}B_nX_{3n+1})$ и родственные гомологические ряды.

известны таллиевые (7.2), $A = \text{Ba}$, висмутовые (7.3), $A = \text{Sr}$ и ртутные ВТСП-соединения [97,98]. Лишь первый член таллиевого ряда (9) $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ (7.2.1) является стехиометрическим соединением; оно обладает сверхпроводимостью с $T_{0N} \approx 90$ К лишь при закалке или замещении бария на ион V^{3+} [99,100]. Общая формула стехиометрических соединений ряда (9) имеет вид



Возникает вопрос: можно ли получить новые соединения этого ряда? Если проанализировать соотношение формальных валентностей соединений ряда (10) с $n = 2$ и 3, то можно видеть, что в $\text{M}_2\text{A}_2\text{A}'\text{B}_2\text{O}_9$ ион В должен быть, во-первых, трехвалентным и, во-вторых, иметь склонность к октаэдрическому окружению. Поэтому вероятно, что соединения с $n = 2$ могут быть синтезированы с такими ионами, как Sc^{3+} , Mn^{3+} или Fe^{3+} . Что касается третьих членов, то в $\text{Pb}_2\text{A}_2\text{A}'\text{B}_3\text{O}_{12}$ на долю трех ионов В остается суммарная валентность +10, т.е. возможны комбинации из двух типов этих ионов, такие как $(2\text{B}^{3+} + \text{V}^{4+})$ или $(2\text{B}^{4+} + \text{V}^{2+})$ ((7.2.2) и (7.2.3) на рис. 13).

Все остальные представители гомологического ряда (9) (рис. 13) являются купратами с неупорядоченными ($\text{Pb}_2\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_{6-\delta}$) или упорядоченными анионными вакансиями. При $n \geq 1$ их структуры составлены из пакетов ряда В и блоков $\text{F}_2(+\beta)$ (рис. 5).

В отличие от предыдущего Pb_2 -ряда для соединений гомологического ряда (10) с Bi_2O_2 -промежуточными блоками $\text{F}_2(+\beta)$ имеются сведения о трех первых стехиометрических представителях. Первый из них $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (7.3.1) имеет несоразмерно модулированную структуру и склонен к искажениям за счет периодических сдвигов, смещающих вдоль главной оси c равные части октаэдрических слоев [101]. Родственные соединения, содержащие ионы Mn^{3+} вместо Cu^{3+} , имеют полярные искажения [102]. Последующие члены известны среди ферратов (см. (7.3.2) и (7.3.3) на рис. 13) и содержат неупорядоченные анионные вакансии. В их структурах существуют пакеты из двух и трех слоев октаэдров [103,104].

Остальные соединения Bi_2 -ВТСП относятся к анион-дефицитным аналогам ряда (9) и содержат плоскости типа (001), из анионных вакансий (ряд В на рис. 4). Они также имеют несоразмерную модуляцию, и их средние структуры по разным данным описывались и примитивными, и непримитивными пространственными группами.

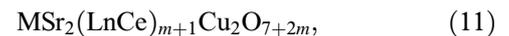
Наконец, на рис. 13 указано родство между рассматриваемыми рядами и соединениями из других "окон": 5, 6 и 8. Заметим, что на рис. 13 в разделе (7.1.5) содержатся многочисленные примеры структур прорастания с сочетанием обычно двух разных пакетов из n , $n + 1$ октаэдрических слоев [105]. Сюда же внесены соединения ряда 2212 с $\text{Ln}\square$ -слоем вместо $\text{Ca}\square$ внутри пакета В2, а также структура типа 2222, например $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{LnCe})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$ [106,107], где пакет В2 разделяется блоком $\text{G}_1(-\beta)$ из Ln_2O_2 на P^+ - и P^- -слои из

пирамид С1 на рис. 4, а между такими фрагментами располагаются искаженные блоки $\text{R}_1(+\beta)$ из Bi_2O_2 . Эти структуры, как и остальные соединения Bi_2 - $22(n-1)n$, несоразмерно модулированы за счет внедрения избыточного кислорода в блок R_1 . Соединения 2232 авторам не встречались.

3.8. Другие гомологические ряды

Сведения о структурах соединений других гомологических рядов удастся в основном распределить по рассмотренным выше "окнам", кроме, конечно, непредсказуемых систем прорастания. Главным стержнем вновь является анион-дефицитный ряд Pb_2 - $12(n-1)n$ (см. разделы (5.2–5.5) на рис. 11, обозначенные как (8.1–8.4) на рис. 14). При сохранении пакета и замене PbO_x на $(\text{Bi,Cu})\text{O}$ или $(\text{Pb}_2\text{CuO}_2)$, а Ca внутри пакета на Ln (см. (8.1.3) и (8.1.1) и др.) образуются ряды структурных типов, представленные на рис. 14. Здесь в первой строке смещение по горизонтали отвечает наращиванию пакета, а вертикальные ряды — смене блока. На некоторых примерах соединений следует остановиться особо.

Так, из (8.2) на рис. 14 обозначено несколько путей. Подраздел (8.1.1) связан с отмеченной выше заменой блока (PbO) на $(\text{Pb}_2\text{CuO}_2)$ (см. $\text{P}_1(+\alpha)$ на рис. 5) и наращиванием пакета в (8.2.1), а по вертикали из (8.2.1) идет замена слоя $\text{Ln}\square$ в блоке на Ln_2O_2 и Ln_3O_4 [108]. В первом случае образуется фрагмент $\text{P}^+ - \text{Ln}_2\text{O}_2 - \text{P}^-$, как и в соединениях 2222, рассмотренных выше, а во втором слое из P^+ - и P^- -пирамид разделены блоком $\text{G}_2(-\alpha)$. В обоих случаях эти фрагменты объединяются блоками $\text{P}_1(+\alpha)$ (рис. 4, 5). Для этого ряда кристаллов принято сокращенное обозначение $12m2$ с общей формулой [109]



где $m = 0, 1, 2$. К этому же ряду принадлежат соединения, в структурах которых содержатся фрагменты из пирамид, разделенных слоями $\text{Ln}\square$, Ln_2O_2 , Ln_3O_4 , объединенных блоками $\text{F}_1(+\alpha)$, содержащими в среднем слое (Pb), (Pb,Cu), (Pb,Cu) или (Bi,Cu) [110–112] (см. (8.2.3) на рис. 14).

В разделах (8.3.1) и (8.4.1) приведены аналоги третьего и четвертого членов исходного ряда Pb_2 - $12(n-1)n$, (8.1–8.3). Они имеют такие же пакеты В3 и В4, но другие промежуточные блоки: $(\text{Cu,C})_1$ в (8.3.1, 8.4.1) [113] или $(\text{Cu,C})_2$ в (8.4.2, 8.4.3) [114], которые содержат ряды квадратов CuO_4 и треугольные CO_3 -группы. Эти соединения являются сверхпроводниками с T_{0N} до 117 К и, как правило, имеют удвоенную вдоль оси c псевдотетрагональную (ромбически искаженную) ячейку, вероятно, за счет разной ориентации CO_3 в соседних блоках. Есть сообщение о синтезе ВТСП с $T_{0N} = 110$ К — аналоге Pb_2 -1234, где вместо блока из PbO введен блок $\text{C}(+\alpha)$, содержащий боратные группы [115].

Наконец, особый путь из (8.2) — это возвращение к соединениям, близким к Y_2 -123 (см. (3.4.2) на рис. 9), но с

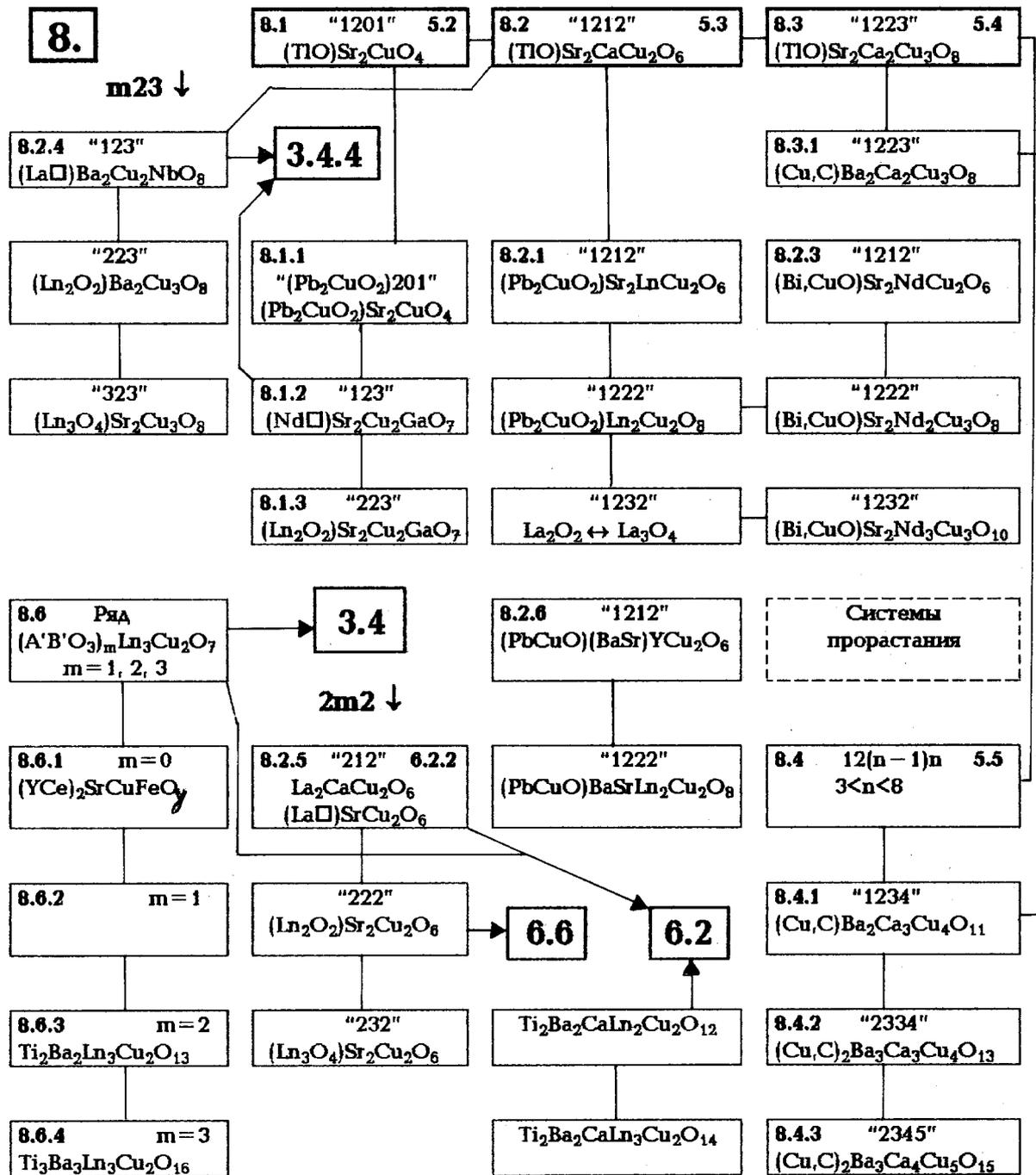


Рис. 14. Другие гомологические ряды. 8.1–8.4 повторяют первых представителей ряда $M-12(n-1)n$ (рис. 11, разделы 5.2–5.5). Признаки родства с остальными структурами из 8.1–8.6 обсуждаются в тексте.

заменой в пакете центрального иона Cu на Nb [116–118], Ti, Mn, Fe или Ga [119,120]. При этом образуются пакеты $P^- - O - P^+$ типа C3 в (8.2.4) или $P^- - T - P^+$, в (8.1.2), которые состоят из слоев пирамид C1, разделенных блоком $T_1(+\alpha)$. В дальнейшем возможны замены блока $V_1(-\alpha)$, т.е. слоя Ln□ на Ln_2O_2 , тип "223", в рядах $m23$ (см. (8.1.3)) или на Ln_3O_4 в ряду "m23" на рис. 14 [112]. Все перечисленные типы структур являются родственными соединениями $M-12(n-1)n$.

На рис. 14 изображены еще два гомологических ряда структур. Структуры соединений ряда $2m2$ (см. (8.2.5)) близки к $Sr_3Ti_2O_7$ — второму члену ряда Руддлессена–Поппера (см. (6.2.2) на рис. 12). Здесь в общей формуле [121,122]

$$(SrLn)_2(LnCe)_mCu_2O_x, \quad (12)$$

где $m = 0, 1, 2$ и характеризует смену блока $V_1(-\alpha)$, т.е. Ln□ при $m = 1$, как в $La_2CaCu_2O_6$ (см. (6.2.2))

на рис. 12), на Ln_2O_2 ($m = 2$) и Ln_3O_4 ($m = 3$). И пакет В2 при $m = 1$ преобразуется в двоянные слои P^+ - и P^- -пирамид, разделенных блоками $\text{G}_1(-\beta)$ при $m = 2$ и $\text{G}_2(-\alpha)$ при $m = 3$. Как и $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, эти сложные фрагменты во всех случаях объединены блоками $\text{R}_1(+\beta)$ (рис. 4, 5). Сюда же примыкают структуры соединений $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaLn}_3\text{Cu}_2\text{O}_{14}$ и $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaCd}_2\text{Cu}_2\text{O}_{12}$ [123] с пакетами типа В4' на рис. 4.

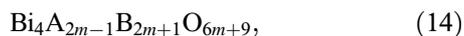
Еще одним рядом (8.6) на рис. 14 являются соединения с общей формулой



где $m = 0, 1, 2, 3$, а первым членом ряда является $(\text{YCe})_2\text{SrCuFeO}_y$ [107,124].

В этом ряду сохраняется "флюоритовый" блок $\text{G}_1(-\beta)$, а пакеты принадлежат ряду С: С2 при $m = 0$, С3 при $m = 1$ и т.д. Эти соединения являются ближайшими аналогами анион-дефицитных перовскитов (см. (3.4) на рис. 9) и соединений ряда Ауривиллиуса.

Существует также большое число других слоистых перовскитоподобных кристаллов, структуры которых либо построены из разных пакетов одного гомологического ряда, либо имеют один тип пакета и разные типы блоков. Примером может служить ряд [125]



образующийся из фаз Ауривиллиуса (8) при закономерном прорастании двух членов этого ряда. Здесь при $m = 1$ в структурах можно выделить фрагменты, отвечающие $n = 1$ и 2 в ряду (8), при $m = 2$ фрагменты, содержащие пакеты с $n = 2, 3$ и т.д. Многие другие примеры приведены в [105,126].

Часто структуры прорастания рассматривались по-разному авторами оригинальных публикаций, произвольным образом разделявшими структуру на фрагменты. Так, например, в $\text{Eu}_3\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Mn}_2\text{O}_{12}$ в [127] выделялись фрагменты типа "123" и "0201" (Eu_2MnO_4), если не учитывалось используемое в этой работе условие сочетания пакетов и блоков (рис. 4, 5) только по их границам. Ту же структуру проще представить себе как структуру прорастания пакета В4' с блоком $\text{R}_1(+\beta)$. Пакет В4'' и блок $\text{Cu}_2(+\alpha)$ можно найти в структуре $\text{Eu}_{2.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Co}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12}$ [128]. Число вариантов таких сложных структур прорастания достаточно велико, и авторы сочли нецелесообразным вносить все известные [129–136] и предсказуемые варианты в панели 5–8. Такие структуры вряд ли поддаются систематизации.

Наконец, следует отметить недавно появившиеся интеркалатные системы, где в соединениях Bi-2212 , Bi-2223 внедрялись атомы иода как в виде одинарных [137,138], так и двойных слоев [139].

Таким образом, исходя из систематизации типов перовскитоподобных пакетов (рис. 4) и известных вариантов промежуточных блоков (рис. 5) и учитывая возможные катион- и анион-дефицитные пакеты, можно построить практически все структуры перовскитоподобных кристаллов. При этом удается установить степень

родства между ними, и такая систематизация оказывается инструментом для прогнозирования новых вариантов структур, особенно среди слоистых перовскитоподобных кристаллов.

Настоящая обзорная работа является частью проведенного авторами анализа более 700 оригинальных публикаций, посвященных структурам рассматриваемых соединений. Полные результаты этого анализа будут опубликованы в монографии "Перовскитоподобные кристаллы" (ВО "Наука", Сибирская издательская фирма, Новосибирск, 1997).

Авторы будут признательны за отзывы и замечания по этой работе и считают, что предложенная в ней схема рассмотрения кристаллов, родственных перовскиту, будет полезна заинтересованным специалистам.

Работа выполнялась при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-02-16542а).

Список литературы

- [1] V. Brandwijk. Derivation and discussion of crystal structures of compounds ABX_3 and A_2BX_6 . Dissertation. Leiden (1972).
- [2] Физика сегнетоэлектрических явлений / Г.А. Смоленский, В.А. Бокков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, Н.К. Юшин. Л. (1985). 396 с.
- [3] Ю.Н. Веневцев, Е.Д. Политова, С.А. Иванов. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М. (1985). 256 с.
- [4] S.N. Ruddlesden, P. Popper. Acta Cryst. **10**, 8, 538 (1957).
- [5] B. Aurivillius. Arkiv. Kemi. **1**, 449, 463 (1950); Arkiv. Kemi. **2**, 510 (1951).
- [6] C.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan, K. Vidyasagar. Ind. J. Chem. **23A**, 4, 265 (1984).
- [7] Ю.И. Смолин, Ю.Ф. Шепелев, А.А. Левин. ЖНХ **34**, 10, 2451 (1989).
- [8] K. Yvon, M. Francois. Z. Phys. B: Cond. Matter. **26**, 3, 413 (1989).
- [9] С.Ф. Солодовников. Препринт Ин-та неорган. химии СО АН СССР № 90-23. Новосибирск (1990). 57 с.
- [10] Б.Б. Звягин, Е.Г. Романов. Кристаллография. **36**, 1, 133 (1991).
- [11] Y. Tokura, T. Arima. Jap. J. Appl. Phys. **29**, 11, 2388 (1990).
- [12] Ю.Э. Китаев, М.Ф. Лимонов, А.П. Миргородский, Ф.Г. Панфилов, Р.А. Эварестов. ФТТ **36**, 4, 865 (1994).
- [13] B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu. Studies of high-temperature superconductivity / Ed. A. Narlikar. Nava Science publishers, N.Y. (1990). V. 2. P. 1.
- [14] R. Li. Appl. Phys. Commun. **11**, 295 (1992).
- [15] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Препринт Ин-та физики СО РАН № 769. Красноярск (1996). 52 с.
- [16] A. Glaser. Acta Cryst. **B28**, 11, 3384 (1972).
- [17] К.С. Александров. Кристаллография, **21**, 2, 249 (1976).
- [18] K. Leinenweber, J.J. Parise. J. Sol. Stat. Chem. **114**, 3, 277 (1995).
- [19] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torang, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu. Phys. Rev. Lett.

- 58, 9, 908 (1987); P.H. Hor, L. Gao, R.L. Meng, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, K. Forster, J. Vassiliou, C.W. Chu, M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 9, 911 (1987).
- [20] Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3 / К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. Новосибирск (1981). 264 с.
- [21] J. Bednorz, K.A. Müller. *Zs. Phys.* **B64**, 2, 189 (1986).
- [22] С.В. Мисюль. Препринт Ин-та физики СО АН СССР № 232Ф. Красноярск (1983). 36 с.
- [23] С.В. Мисюль. *Кристаллография* **29**, 5, 941 (1984).
- [24] К.С. Александров, В.Н. Воронов, М.В. Горев, С.В. Мельникова, С.В. Мисюль, Ф. Прокерт, И.Н. Флёров. Препринт Ин-та физики СО АН СССР № 345 Ф. Ч. 1; Препринт Ин-та физики СО АН СССР № 346 Ф. Красноярск (1985). 80 с.
- [25] M. Anderson, K. Poeppelmeier. *Chem. Mater.* **3**, 476 (1991).
- [26] M. Palacin, J. Bassas, J. Rodriguez-Carvajal, P.J. Gomez. *Mater. Chem.* **3**, 11, 1171 (1993).
- [27] M. Ducau, K.S. Suh, J. Senegas, J. Darriet. *Mater. Res. Bull.* **27**, 1115 (1992).
- [28] U. Treiber, S. Kemmler-Sack. *J. Sol. Stat. Chem.* **43**, 1, 51 (1982).
- [29] A.J. Jacobson, B.M. Collins, B.E.F. Fender. *Acta Cryst.* **B32**, 4, 1083 (1976).
- [30] J. Lecomte, J. Loup, G. Bossier. *J. Sol. Stat. Ion.* **12**, 113 (1984).
- [31] H. Vincent, Ch. Perrier, Ph. l'Heritier, M. Labeyrie. *Mater. Res. Bull.* **28**, 951 (1993).
- [32] K. Reis, A. Jacobson. *Acta Cryst.* **C49**, 1585 (1993).
- [33] M. Hervieu, B. Raveau. *Rev. Chim. Miner.* **15**, 494 (1978).
- [34] P. Daniel, A. Bulou, M. Rousseau, J. Nauet, J.L. Fourquet, M. Leblanc, R. Birriel. *J. Phys.: Cond. Matter.* **2**, 26, 5663 (1990).
- [35] H.D. Megaw. *Ferroelectricity in Crystals*. Methuen. London (1957).
- [36] G. Rauser, S. Kemmler-Sack. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **439**, 2, 255 (1978).
- [37] U. Treiber, S. Kemmler-Sack. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **463**, 4, 132 (1980).
- [38] A.M. Abakumov, R.V. Shpanchenko, E.V. Antipov. *Mater. Res. Bull.* **30**, 1, 97 (1995).
- [39] U. Treiber, S. Kemmler-Sack. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **470**, 11, 103 (1980).
- [40] S. Kemmler-Sack, A. Ehman. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **479**, 8, 184 (1981).
- [41] C.C. Diao, G. Oya. *J. Appl. Phys.* **78**, 6, 4291 (1995).
- [42] E. Garcia-Gonzalez, M. Parras, J. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi. *J. Sol. Stat. Chem.* **105**, 4, 363 (1993).
- [43] H. Fujishita, M. Sera, M. Sato. *Physica* **C175**, 2, 165 (1991).
- [44] L. Er-Rakho, C. Michel, D. Raveau. *J. Sol. Stat. Chem.* **73**, 5, 514 (1988).
- [45] S. Kambe, J. Shime, S. Ohshima, J. Okuyama. *Physica* **C220**, 1/2, 119 (1994).
- [46] M. Rey, P. Dehault, J. Joubert, A. Hewat. *Physica* **C167**, 2, 162 (1990).
- [47] N. Murayama, E. Sudo, K. Kani, A. Tsuzuki, S. Kawakami, M. Amono, Y. Torii. *Jap. J. Appl. Phys.* **27**, 9, L1623 (1988).
- [48] C.T. Lin, W. Zhou, W.Y. Liang. *Physica* **C195**, 291 (1992).
- [49] А.В. Хорошилов, И.С. Шапльгин. *Неорг. материалы* **30**, 5, 579 (1994).
- [50] Y. Miyazaki, H. Yamane, N. Ohnishi, T. Kajitani, K. Horaga, Y. Morii, S. Funahashi, T. Hirai. *Physica* **C198**, 1, 7 (1992).
- [51] C. Greaves, P. Slater. *Physica* **C175**, 2, 172 (1991).
- [52] J.T. Vaughey, J.P. Thiel, E.F. Hasty, D.A. Groenke, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier, B. Dabrowski, D.G. Hinks, A.W. Mitchell. *Chem. Mater.* **3**, 935 (1991).
- [53] M. Hegde, K. Satyalaksmi, S. Ramesh, N. Vasantacharya, J. Gopalakrishnan. *Mater. Res. Bull.* **27**, 1099 (1992).
- [54] A. Gormezano, M. Weller. *J. Mater. Chem.* **3**, 7, 771 (1993).
- [55] W. Zhu, Y. Huang, T. Ning, Z. Zhao. *Mater. Res. Bull.* **30**, 2, 242 (1995).
- [56] K. Mori, Y. Kawaguchi, T. Ishikagi, S. Katano, S. Funahashi, Y. Hamaguchi. *Physica* **C219**, 2, 176 (1994).
- [57] Н.В. Белов. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М. (1947). 237 с.
- [58] H.F. Wells. *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford (1975). 1096 p.
- [59] T. Kato, K. Machida, T. Ishii, K. Iio, T. Mitsui. *Phys. Rev.* **B50**, 17, 13039 (1994).
- [60] S.V. Melnikova, L.A. Shabanova, A.I. Zaitsev. *Ferroelectrics Lett.* **20**, 5/6, 163 (1996).
- [61] R. Jakubas, Z. Galewski, L. Sobczyk, J. Matuszewski. *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.* **18**, L857 (1985); *Phase Trans.* **20**, 3/4, 163 (1990).
- [62] T. Kato, K. Mashida, T. Jshii, K. Iio, T. Mitsui. *Phys. Rev.* **B50**, 17, 13039 (1994).
- [63] M. Iwata, M. Eguchi, Y. Ishibashi, S. Sasaki, H. Shimizu, T. Kawai, S. Shimanuki. *J. Phys. Soc. Jap.* **62**, 9, 3315 (1993).
- [64] P. Lighfoot, J. Hroljac, S. Pei. *J. Sol. Stat. Chem.* **92**, 5, 473 (1991).
- [65] К.С. Александров. Препринт Ин-та физики СО РАН № 748Ф. Красноярск (1994). 48 с; *Кристаллография* **40**, 2, 279 (1995).
- [66] L. El-Rakho, C. Michel, Ph. le Corre, R. Ravlaou. *J. Sol. Stat. Chem.* **73**, 6, 531 (1988).
- [67] Ph. Daniel, L. Barbey, N. Nguyeng. *J. Phys. Chem. Sol.* **55**, 795 (1994).
- [68] G.H. Kwei, P.C. Canfield, Z. Fisk. J.D. Thompson, R.B. vonDreele. *Physica* **C176**, 1, 57 (1991).
- [69] R.S. Liu, D.S. Shy, S.F. Yu, D.A. Jefferson. *Physica* **C216**, 237 (1993).
- [70] S. Nanamatsu, M. Kimura, K. Doi. *Ferroelectrics*. **8**, 1/2, 511 (1974).
- [71] X.J. Wu, S. Adachi, C.Q. Jin, H. Yamauchi, S. Tasnaka. *Physica* **C223**, 3/4, 243 (1994).
- [72] S.M. Loureiro, E.V. Antipov, E.T. Alexander, E. Kopnin, M.F. Gorius, B. Soulettil, M. Perroux, R. Argoud, O. Gheorghe, J.L. Tholence, J.J. Capponi. *Physica* **C235-240**, Pt. II, 905 (1994).
- [73] B. Scott, E. Snard, C. Tsuei. *Physica* **C230**, 239 (1994).
- [74] H. Ihara, K. Tokiwa, A. Iyo, M. Hirabayashi, N. Torada, M. Tokumoto, Y.S. Song. *Physica* **C235-240**, Pt. II, 981 (1994).
- [75] M. Vehara, M. Voschima, S. Ischiyama. *Physica* **C229**, 310 (1994).
- [76] M. James, P. Attfield. *Physica* **C235-240**, Pt. I, 751 (1994).
- [77] H. Arend, W. Huber, F.H. Mischgofsky, G.K. Richter-van Leenwen. *J. Cryst. Growth* **43**, 2, 213 (1978).
- [78] L.J. de Jongh, A.R. Miedema. *Adv. Phys.* **23**, 1, 1 (1974).
- [79] K.S. Aleksandrov, J. Bartolome. *J. Phys.: Cond. Matter.* **6**, 40, 8219 (1994).
- [80] M. Sato, Y. Watanabe, K. Uematsu. *J. Sol. Stat. Chem.* **107**, 5, 460 (1993).
- [81] J. Gopalakrishnan, V. Bhat. *Inorgan. Chem.* **26**, 26, 4299

- (1987).
- [82] P. Laffez, X. Wu, H. Adachi, H. Yamauchi, N. Mori. *Physica C* **222**, 3, 303 (1994).
- [83] J. Wada, S. Wakimoto, S. Hosoya, K. Yamada, Y. Endoh. *Physica C* **244**, 3/4, 193 (1995).
- [84] Y. Endoh, K. Yamada, R. Birgeneau, D.R. Gabbe, H.P. Janssen, M.A. Kastner, C.J. Peters, P.J. Picone, T.R. Thurston, J.M. Tranguada, G. Shirane, Y. Hidaka, M. Oda, Y. Enomoto, M. Suzuki, T. Murakami. *Phys. Rev.* **B37**, 13, 7443 (1988).
- [85] J.D. Axe, A.H. Moudden, D. Hohlwein, D.E. Cox, K.M. Mohanty, A.R. Moodenbaugh, Y. Xu. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 23, 2751 (1989).
- [86] I. Felner, D. Hechel, E.R. Yacoby, G. Hilscher, T. Holubar, G. Schandy. *Phys. Rev.* **B47**, 18, 12190 (1993).
- [87] S. Adachi, H. Yamauchi, S. Tanaka, N. Mori. *Physica C* **208**, 226 (1993).
- [88] S. Adachi, H. Yamauchi, S. Tanaka, N. Mori. *Physica C* **212**, 164 (1993).
- [89] A.M. Guboy, B.A. Scott, R.A. Figat. *J. Sol. Stat. Chem.* **113**, 1, 54 (1994).
- [90] J.S. Kim, J.Y. Lee, J.S. Swinnea, H. Steinfink, W.M. Reiff, P. Lightfoot, S. Pei. *J. Sol. Stat. Chem.* **90**, 331 (1991).
- [91] P.R. Slater, P.P. Edwards, C. Greaves, I. Gameson, M.G. Francesconi, J.P. Hodges, M. Al-Mamouri, M. Slaski. *Physica C* **241**, 151 (1995).
- [92] W. Zhou, P.A. Anderson, Ch. Lin. *Physica C* **190**, 59 (1991).
- [93] К.С. Александров, А.П. Леванюк. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **54**, 4, 594 (1990).
- [94] J.F. Ackerman. *J. Sol. Stat. Chem.* **62**, 1, 92 (1986).
- [95] Б.В. Безносииков, К.С. Александров. *Препринт Ин-та физики. СО РАН № 738Ф. Красноярск* (1993). 22 с.
- [96] Б.В. Безносииков, К.С. Александров. *Кристаллография* **39**, 6, 1047 (1994).
- [97] Z. Sheng, A. Nerman. *Nature* **332**, 3, 55 (1988).
- [98] C. Michel, M. Hervieu, M.M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau. *Z. Phys.* **B68**, 421 (1987).
- [99] T. Kajitani, K. Hiraga, M. Kikuchi, S. Nakajima, K. Nagase, Y. Syono. *Physica C* **167**, 212 (1990).
- [100] S. Nakajima, M. Kikuchi, T. Oku. *Physica C* **160**, 458 (1989).
- [101] J. Darriet, F. Weill, B. Darriet, X.F. Zhang, J. Etourneau. *Solid State Commun.* **86**, 4, 227 (1993).
- [102] D. Levy, W. Fu, D. Jdo, M. Catti. *Solid State Commun.* **92**, 8, 659 (1994).
- [103] G. Calestani, M.G. Francesconi, G. Salsi, G.D. Andreetti, A. Migliori. *Physica C* **197**, 283 (1992).
- [104] R. Retoux, C. Michel, M. Hervieu, N. Nguyen, B. Raveau. *Solid State Commun.* **69**, 6, 599 (1989).
- [105] В.А. Дриц, Т.И. Иванова, О.В. Франк-Каменецкая, А.С. Букин, М.Ю. Власов, В.А. Франк-Каменецкий. *Кристаллография* **39**, 2, 340 (1994).
- [106] A.V. Mironov, P. Coppens, N.R. Khasanova, E.V. Antipov, V. Petricek. *J. Sol. Stat. Chem.* **109**, 1, 74 (1994).
- [107] R. Li. *J. Sol. Stat. Chem.* **114**, 1, 57 (1995).
- [108] R.J. Cava, M. Marezio, J.J. Krajewski, W.F. Peck, Jr, A. Santoro, F. Beech. *Physica C* **157**, 272 (1989).
- [109] X. Chen, Z. Ding, Y. Qian, Z. Chen, Zh. Chen, L. Cao. *Phys. Rev.* **B48-I**, 13, 9799 (1993).
- [110] T. Mochiku, T. Nagashima, Y. Saito, M. Watahiki, H. Asano, Y. Fukai. *Jap. J. Appl. Phys.* **29**, 4, L588 (1990).
- [111] T. Wada, K. Hamada, A. Ichinose, T. Kaneko, H. Yamauchi, S. Tanaka. *Physica C* **175**, 529 (1991).
- [112] T. Wada, A. Ichinose, H. Tamaushi, S. Tanaka. *Physica C* **171**, 344 (1990).
- [113] T. Kawashima, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi. *Physica C* **224**, 69 (1994); *Physica C* **233**, 2, 143 (1994).
- [114] T. Kawashima, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi. *Physica C* **227**, 95 (1994).
- [115] E. Tokayma-Muromachi, Y. Matsui, K. Kosuda. *Physica C* **241**, 1/2, 137 (1995).
- [116] T.J. Goodwin, H.B. Radousky, R.N. Shelton. *Physica C* **204**, 212 (1992).
- [117] H. Sawa, K. Obara, J. Akimitsu, Y. Matsui, S. Horiuchi. *J. Phys. Soc. Jap.* **58**, 7, 2252 (1989).
- [118] S. Wang, Y. Qian, R. Li, Z. Chen, N. Wang, L. Cao, G. Zhou, Y. Zhang. *Physica C* **210**, 463 (1993).
- [119] R. Li, Y. Zhu, C. Xu, Z. Chen, Y. Qian, Ch. Fan. *J. Solid State Chem.* **94**, 2, 206 (1991).
- [120] K. Poepfelmeier, J. Thiel, J. Vaughey. *Physica C* **185-189**, 525 (1991).
- [121] K. Tang, Y. Qian, R. Li, Z. Chen. *Physica C* **205**, 406 (1993).
- [122] X.H. Chen, H. Chen, L.Z. Cao, Z. Chen, G. Zhou. *Physica C* **217**, 342 (1993).
- [123] R. Li, D. Chen, Y. Li. *Physica C* **247**, 1/2, 62 (1995).
- [124] R. Li. *J. Mater. Chem.* **4**, 5, 773 (1994).
- [125] B. Frit, J.P. Mercurio. *J. Allous. Compounds.* **188**, 1-2, 27 (1992).
- [126] V.I. Voronkova, V.K. Yanovskii. *Phys. Stat. Sol. (a)* **101**, 1, 45 (1987).
- [127] M. Hervieu, C. Michel, R. Genouel, A. Maignan, B. Raveau. *J. Sol. Stat. Chem.* **115**, 1, 1 (1995).
- [128] L. Barbey, B. Domanges, N. Nguyen, B. Raveau. *J. Sol. Stat. Chem.* **111**, 3, 238 (1994).
- [129] C. Martin, M. Huve, G. vanTendeloo, A. Maignan, C. Michel, M. Hervieu, B. Raveau. *Physica C* **212**, 274 (1993).
- [130] F. Goutenoire, M. Hervieu, C. Martin, A. Maignan, C. Michel, F. Letouze, B. Raveau. *Chem. Mater.* **6**, 1654 (1994).
- [131] S. Lucas, D. Groult, N. Nguyen, C. Michel, M. Hervieu, B. Raveau. *J. Sol. Stat. Chem.* **102**, 1, 20 (1993).
- [132] N. Rangavittal, G.N. Subbanna, T.N. Guru Row, C.N.R. Rao. *J. Sol. Stat. Chem.* **144**, 1, 95 (1995).
- [133] D. Pelloquin, M. Caldes, A. Maignan, C. Michel, M. Hervieu, B. Ravenau. *Physica C* **208**, 121 (1993).
- [134] M. Hervieu, M. Caldes, C. Michel, D. Pelloquin, B. Raveau. *J. Sol. Stat. Chem.* **108**, 4, 346 (1994).
- [135] M. Hervieu, D. Pelloquin, C. Michel, G. vanTendeloo, B. Raveau. *J. Sol. Stat. Chem.* **112**, 2, 139 (1994).
- [136] D. Pelloquin, M. Hervieu, C. Michel, A. Maignan, B. Raveau. *Physica C* **232**, 1, 75 (1994).
- [137] A. Pham, M. Hervieu, C. Michel, B. Raveau. *J. Sol. Stat. Chem.* **98**, 4, 426 (1992).
- [138] M. Subramanian. *J. Sol. Stat. Chem.* **110**, 2, 193 (1994).
- [139] N. Kijima, R. Gronsky, X.D. Xiang, W.A. Vareka, J. Hou, A. Zetl, J.L. Corkill, M.L. Cohen. *Physica C* **198**, 309 (1992).