

К.С. АЛЕКСАНДРОВ, Б.В. БЕЗНОСИКОВ

ПЕРОВСКИТЫ

НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ

(Многообразие прафаз,
фазовые превращения,
возможности синтеза новых соединений)

ОГЛАВЛЕНИЕ КНИГИ

ВВЕДЕНИЕ

- Глава 1. **ПЕРОВСКИТЫ И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ**
Структура перовскита. Малые искажения структуры перовскита. Искращения за счёт поворотов октаэдров. Суперпозиции поворотов с полярными и антиполярными смещениями. Некоторые экспериментальные данные. Структуры упорядоченных соединений. Кристаллография ротационных искажений в эльпасолитах и родственных кристаллах. Некоторые экспериментальные данные. Перовскиты с вакансиями по катионам. Структуры типа перовскита с анионными вакансиями.
- Глава 2. **ПРОГНОЗ ПРАФАЗ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ КРИСТАЛЛОВ**
Семейства слоистых кристаллов. Пакеты и блоки. Координационные многогранники. Прафазы с одним типом пакетов и одним типом блоков, неимеющие вакансий на границах. Прафазы с одним типом пакетов и одним типом блоков, содержащие на границах анионные вакансии. Прафазы с одним типом пакетов и одним типом блоков, содержащие на границах катионные вакансии. Прафазы с одним типом пакетов и двумя типами блоков.
- Глава 3. **ПРОГНОЗ НОВЫХ КРИСТАЛЛОВ**
Кристаллы ряда Руддлсдена-Поппера. Кристаллохимические особенности строения. Область существования фаз. Искращения структур. Прогноз новых соединений. Структуры, родственные фазам Руддлсдена-Поппера. Фазы Ауривиллиуса. Прогноз новых соединений. Кристаллы с блоками, построенными по типу структуры CsCl. Новые соединения. Кристаллы с одним типом пакетов и двумя типами блоков. Прогноз новых соединений. Слоистые перовскитоподобные кристаллы с пакетами (A1+C1). Кристаллы с двумя типами блоков и пакетами типов А и В. Галоидные кристаллы со структурой типа эльпасолита. Определение области образования кубических фаз. Структуры с фазовыми переходами.
- Глава 4. **ПРОГНОЗ КРИСТАЛЛОВ С АНТИПЕРОВСКИТНОЙ СТРУКТУРОЙ**
Кристаллы с антиперовскитной структурой. Прогноз оксигалогенидов и оксицианидов. Перовскитоподобные фазы внедрения. Карбиды. Прогноз

новых карбидов. Нитриды. Прогноз нитридов-антиперовскитов. Бориды. Прогноз боридов-антиперовскитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (432 назв.)

Настоящее издание является продолжением предыдущей монографии авторов: «Перовскитоподобные кристаллы». Новосибирск. Наука. Сибирское предприятие РАН, 1997.–216 с.

Материал, представленный в этой книге, как и во многих предшествовавших публикациях авторов, основан на рассмотрении слоистых структур как систем прорастания, укрупненных структурных элементов – нескольких типов пакетов из слоёв октаэдров, часто дефицитных по катионам или анионам, и десятков промежуточных блоков. Книга предназначена для специалистов по кристаллографии, физике и химии твёрдого тела, материаловедению.

В журнальных статьях, излагающих результаты исследования, наглядное изображение структур встречается очень редко. Поэтому значительная часть структур в этой публикации представлена зрительным рядом.

В главе 1 рассмотрены закономерности строения кристаллов со структурами типа перовскита и многими родственными структурами.

В главе 2 из известных пяти типов пакетов и десятков блоков сконструированы многочисленные тетрагональные прафазы слоистых кристаллов. Из 317 рассмотренных вероятных прафаз лишь для 68 известны конкретные соединения, а 249 типов систем прорастания являются возможными кандидатами для синтеза новых кристаллов.

Ассортимент прафаз может быть увеличен за счёт более сложных комбинаций чередования структурных элементов, за счёт роста числа слоев в перовскитоподобных пакетах и появления новых конструкций пакетов и блоков.

Глава 3 посвящена прогнозу новых соединений. Рассмотрены слоистые перовскитоподобные структуры, в которых от перовскита сохраняются одинарные, двойные и т.д. сетки из октаэдров связанных вершинами, а также кристаллы, имеющие вакансии по катионам и анионам. Рассмотрено несколько представительных рядов таких структур.

Ряд 1. Кристаллы с общей формулой $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$, называемые фазами Руддлсдена-Поппера. Первыми членами ряда являются соединения A_2BX_4 типа K_2MgF_4 (в другом обозначении K_2NiF_4) с $G_0 = I4/mmm$, $Z = 2$. Здесь широко распространены искажения правильной структуры.

Ряд 2. Семейство фаз Ауривиллиуса $A_2X_2(A'_{n-1}B_nX_{3n+1})$ с той же пространственной группой исходной фазы $G_0 = I4/mmm$, $Z = 2$. Первыми членами этого ряда являются соединения A_2BX_6 типа Ba_2NbO_5F . Структурные искажения в этом семействе наиболее разнообразны.

Ряд 3. Кристаллы семейства $AA'_{n-1}B_nX_{3n+1}$, у которых неискажённая структура (прафаза G_0) принадлежит к пространственной группе $P4/mmm$, $Z = 1$. Первыми членами этого ряда являются соединения ABX_4 типа $TlAlF_4$. Прафаза является высокотемпературной, при понижении температуры в кристаллах возникают искажения.

Ряд 4. Слоистые кристаллы других семейств, которые имеют разнообразные типы структур и нередко могут быть отнесены, как родственные, к рассмотренным выше семействам.

Строение слоистых перовскитоподобных кристаллов допускает небольшую деформацию катионных полиэдров вдоль главной оси прафазы, при сохранении её симметрии. Частичное заполнение атомами кристаллографических позиций, т.е. образование как анионных, так и катионных вакансий: Разная координация катионов позволяет усложнять составы, модифицируя их комбинациями атомов; а наличие вакансий способствует образованию многослойных структур. Таким образом, возможна реализация многих новых прафаз, и управление физическими свойствами полученных кристаллов.

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 решётки, отвечающих малым поворотам октаэдрических групп. Поэтому для рядов 1-4 приводятся результаты теоретико-группового анализа возможных искажений структуры. Предполагалось, что прогнозируемые типы структур будут принадлежать к наиболее симметричным прафазам, кубическим или тетрагональным: $Pm\bar{3}m$, $Fm\bar{3}m$, $P4/mmm$, $I4/mmm$. Авторы допускают, что предполагаемые в главах 3 и 4 конкретные соединения при нормальных температурах будут иметь более низкосимметричные структуры за счёт малых искажений различного рода, таких как ротационные, полярные или антиполярные смещения, а также полные или частичные упорядочения соответствующих ионов.

Рассмотрены многие родственные структуры. Определены геометрические области существования кубических фаз в структурах галоидных эльпасолитов. Сделан прогноз новых соединений, в которых структурные фазовые переходы при охлаждении маловероятны.

В главе 4 рассмотрены известные и сделан прогноз новых кристаллов на основе антиперовскитной кристаллической решётки среди оксигалогенидов, оксицианидов, карбидов, нитридов, боридов. Результаты показывают, что можно синтезировать сотни, а в некоторых системах тысячи новых соединений с перовскитоподобными структурами.

На основании кристаллохимических принципов во многих случаях, можно получить чёткий ответ о возможности или невозможности образования той или иной структуры в рассматриваемой системе составов. Кроме извечной проблемы: как синтезировать соединения и как растить монокристаллы, существует проблема: что растить. Результаты наших

прогнозов показывают, что усилия технологов в этом направлении практически неограниченны. Соединения со слоистыми перовскитоподобными структурами может быть и сложны по технологии получения монокристаллов, но эти сложности будут оправданы физическими свойствами новых материалов.

Мы надеемся, что книга будет полезна широкому кругу специалистов, связанных с поиском, синтезом, выращиванием и исследованием свойств обширного и крайне привлекательного многообразия перовскитоподобных кристаллов. Пусть эта книга послужит тем, кто любит новые кристаллы.

Сведения об авторах

Александров Кирилл Сергеевич (kaleks@iph.krasn.ru) - Институт физики СО РАН, лаборатория кристаллофизики (660036, Красноярск, Академгородок), доктор физико-математических наук, академик РАН. Специалист в области кристаллофизики, свойств анизотропных сред, фазовых переходов в кристаллах, сегнетоэлектричества, сегнетоэластиков, кристаллохимии.

Телефоны: (3912) 90 75 77 (сл.),
(3912) 44 41 75 (дом.).

Безносиков Борис Валерьевич – Институт физики СО РАН, лаборатория кристаллофизики (660036, Красноярск, Академгородок), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Области специализации: инженер-металлург, инженер-конструктор, выращивание кристаллов расплавленными методами, кристаллохимия, прогноз новых кристаллов, в том числе с фазовыми переходами.

Телефон: (3912) 49 44 72 (дом.).