
**Институт
Физики**



им. Л.В.Киренского

Безносиков Б. В.
Александров К. С.

СЛОИСТЫЕ
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ
КРИСТАЛЛЫ С БЛОКАМИ
ТИПА CsCl

**Препринт 794Ф
Красноярск, 1999**

УДК 356.424 : 357.611 : 548.3

Приведены результаты кристаллохимического анализа слоистых перовскитоподобных структур (СЛПС) с блоками, подобными структуре CsCl. Определены некоторые закономерности образования структур и результаты конструирования новых прафаз. Перечислены вероятные новые соединения среди оксигалогенидов и оксидов.

Оглавление	стр.
1. Введение	3
2. Вероятные прафазы	3
3. Известные структуры	11
4. Особенности строения фаз	25
5. Новые соединения	26
6. Выводы	30
7. Литература	31

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

Работы по данной тематике выполняются в лаборатории кристаллофизики Института физики СО РАН при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты: 96–15–96790, 99–02–17375), грант INTAS 97–10177.

Часть материала препринта опубликована в статьях:

Безносиков Б.В., Александров К.С. Слоистые перовскитоподобные кристаллы с блоками типа CsCl. // Кристаллография. 2001. Т. 46, № 2. С. 287–293.

Безносиков Б.В., Александров К.С. Прогноз прафаз слоистых перовскитоподобных структур с катионными вакансиями. // Журнал структурной химии. 2002. Т. 43, № 1. С. 184–187.

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

Обилие изученных перовскитоподобных структур дает основу для кристаллохимических обобщений. Спасибо тем, кто обеспечивает нас этим материалом

1. 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 [1–4]. 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 [5–8]. 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.

Расположение атомов в ряде промежуточных блоков подобно элементам кристаллических решеток NaCl, CsCl, CaF₂, BiF₃ и др. Данная публикация посвящена прафазам, которые возможны с участием блоков, построенных по типу структуры CsCl.

2. Вероятные прафазы

Соединения со структурой типа CsCl ($Pm\bar{3}m$, $Z = 1$) [9, 10] образуют одновалентные металлы с крупными галоидными анионами: Cl⁻, Br⁻, I⁻. Блоки, подобные структуре CsCl, в известных СЛПС встречаются двух типов.

Блок Cs1 – анион (Cl, Br) находится в центре блока и имеет катионное окружение близкое к кубическому.

Блок Cs'1 – в центре блока – катион, который имеет восьмикратное псевдокубическое анионное окружение и является антиподом блока Cs1.

При конструировании прафаз блок Cs1 согласуется с пакетами типов C и D, имеющими на граничных плоскостях анионные вакансии (рис. 1). Блок Cs'1 может согласовываться с пакетами A и B, но как антипод требует наличия катионных вакансий в пограничном слое пакета. Следовательно, пакет в этом слое должен быть подобен структуре типа ReO₃.

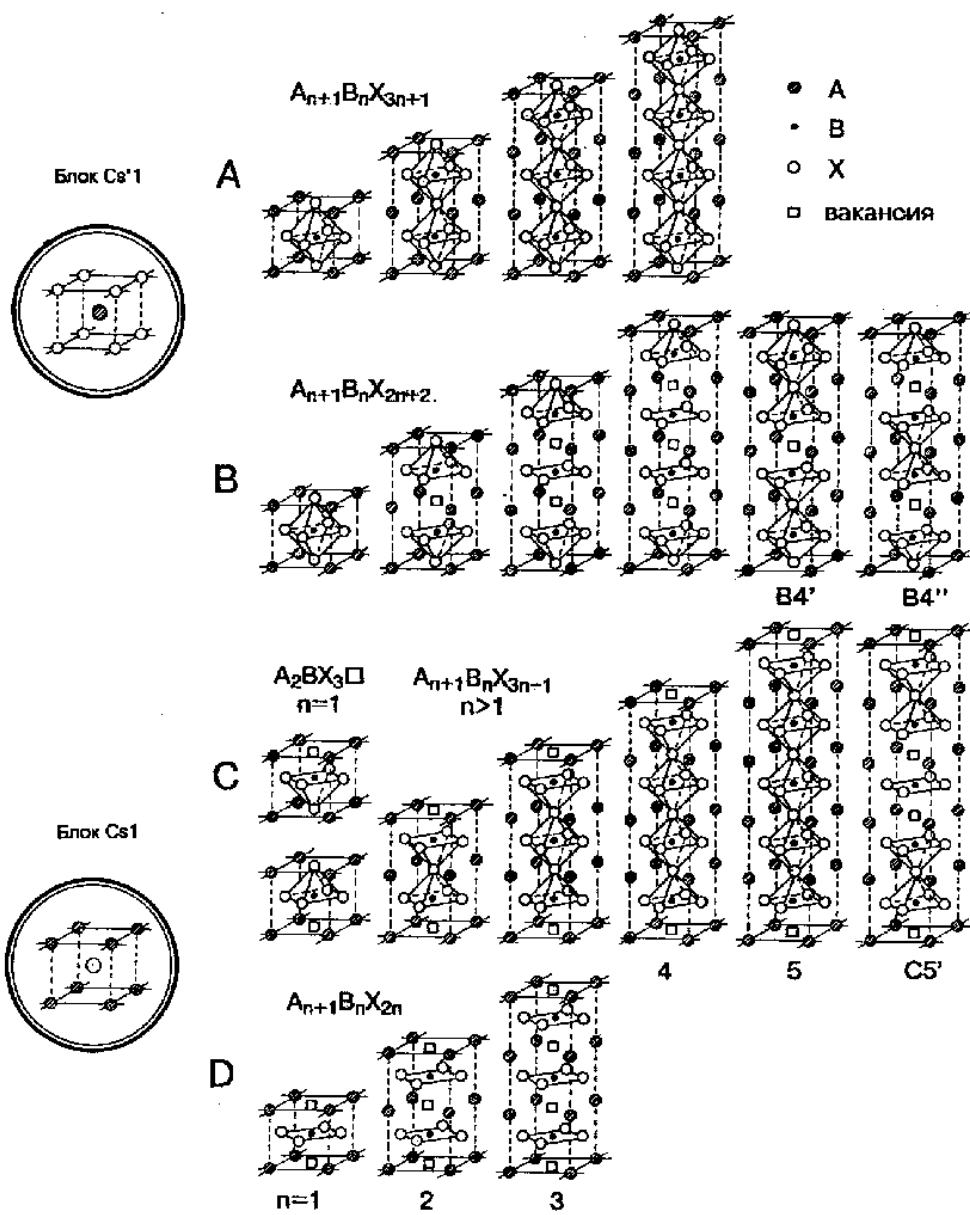


Рис. 1. Блоки типа CsCl и перовскитоподобные пакеты

С пакетом C1 образуются СЛПС с двумя типами блоков. Элементарная ячейка этого пакета имеет одну анионную вакансию. С этой стороны возможно прорастание с блоком Cs1. С противоположной гранью пакета C1, содержащей в центре анион, возможно срастание с другими блоками, которые представлены в нижней части рис. 2.

Прафазы, сконструированные путем сочетания блока Cs1 с пакетами типов С и D представлены на рис. 3, пространственные группы симметрии, общие и координационные формулы – в табл. 1. Итак, с блоком Cs1 возможны 22 прафазы, две из них реализованы.

Девять возможных прафаз с блоком Cs'1 приведены в таблице 2 и на рис. 4, для четырех из них известны представители.

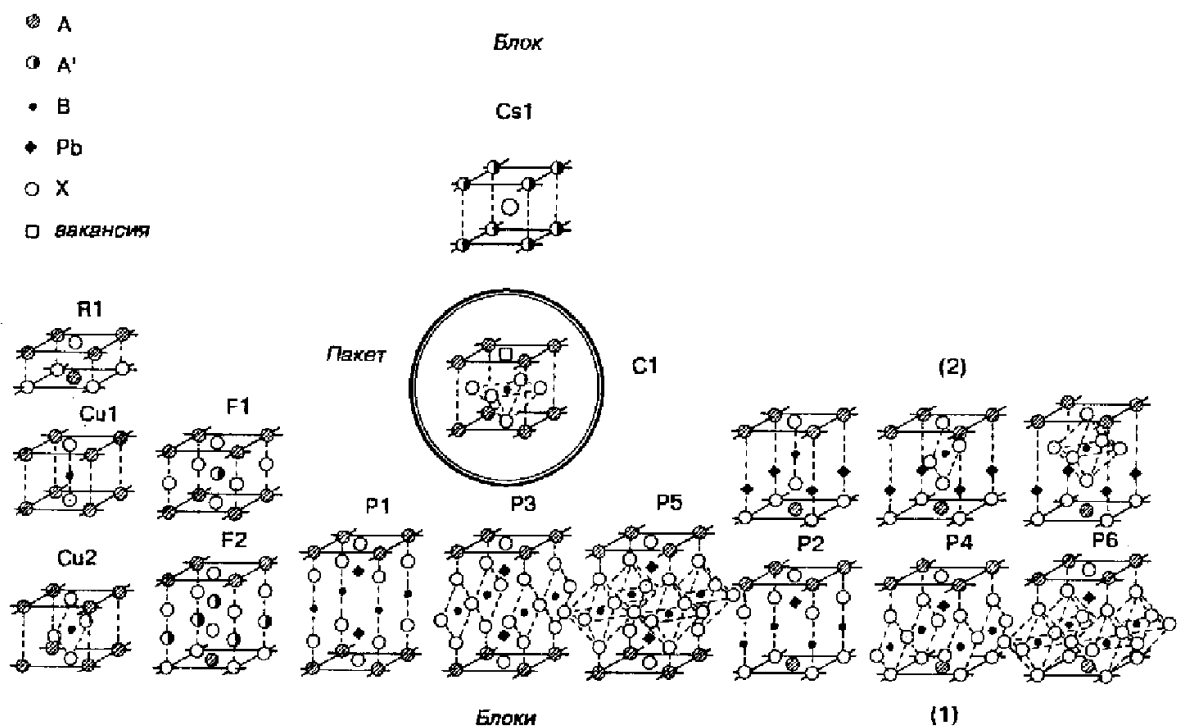


Рис. 2 Блоки, согласующиеся с пакетом C1

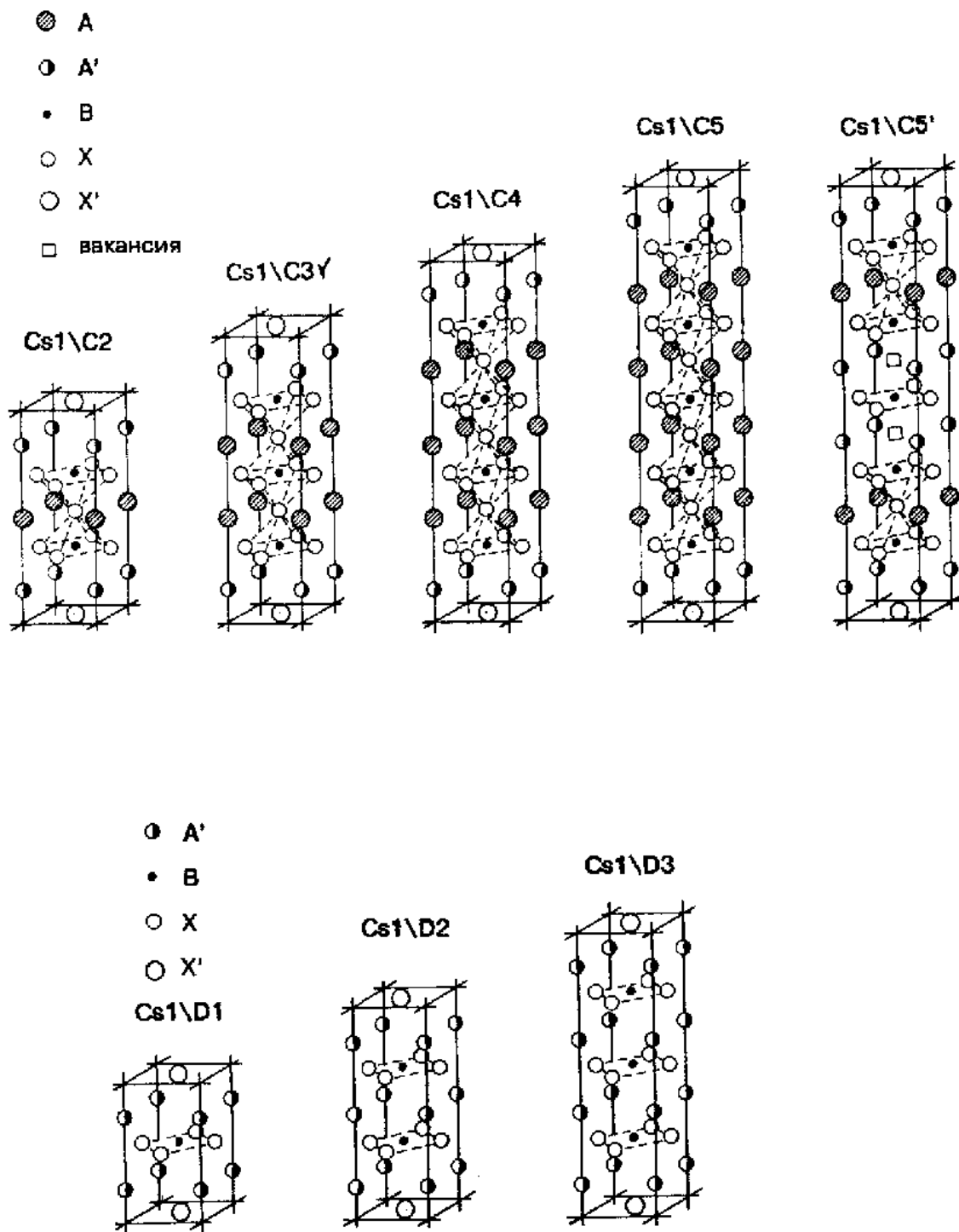


Рис. 3. Возможные графазы с блоком Cs1.

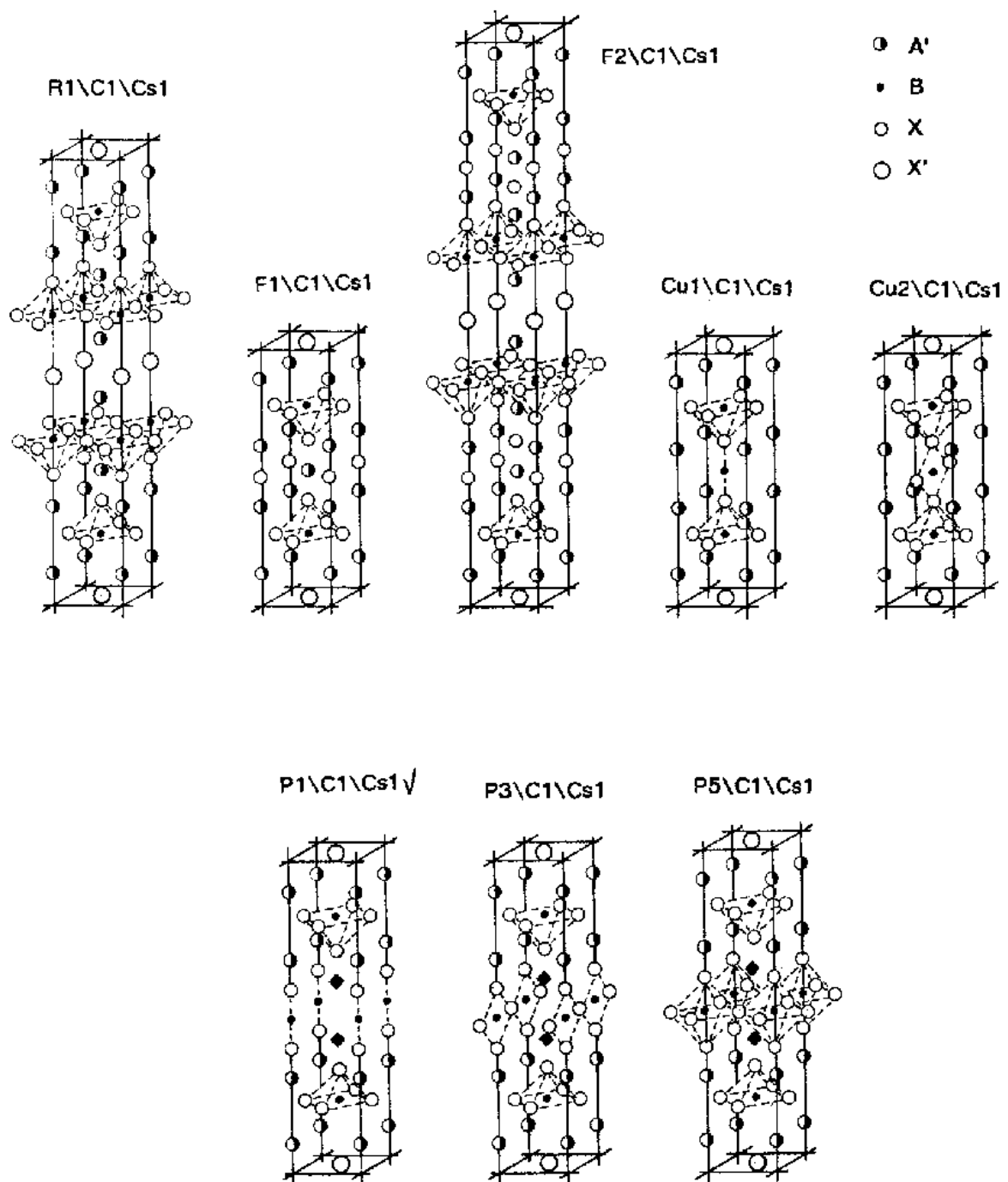


Рис. 3. Возможные прафазы с блоком Cs1 (продолжение).

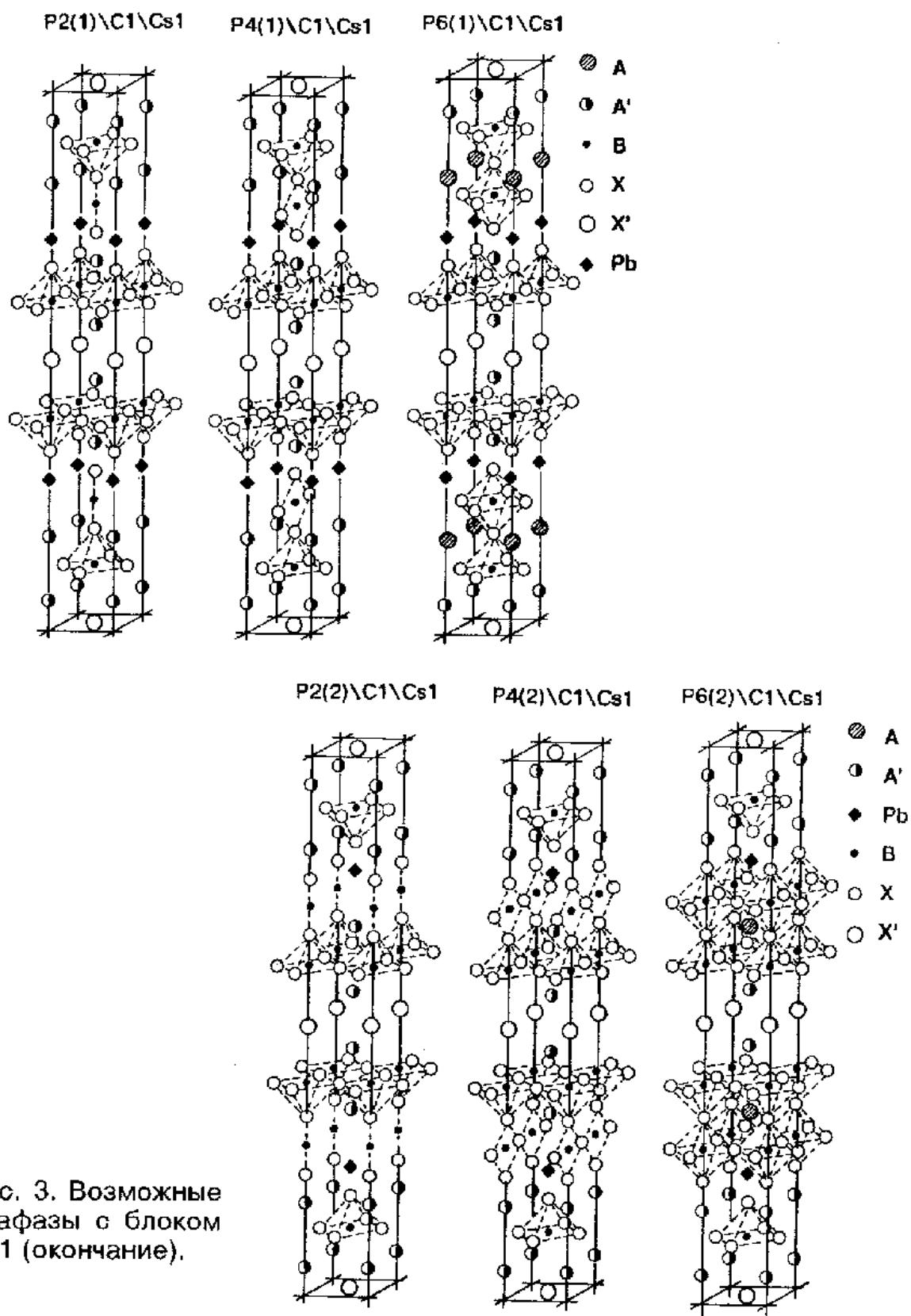


Рис. 3. Возможные
 прафазы с блоком
 Cs1 (окончание).

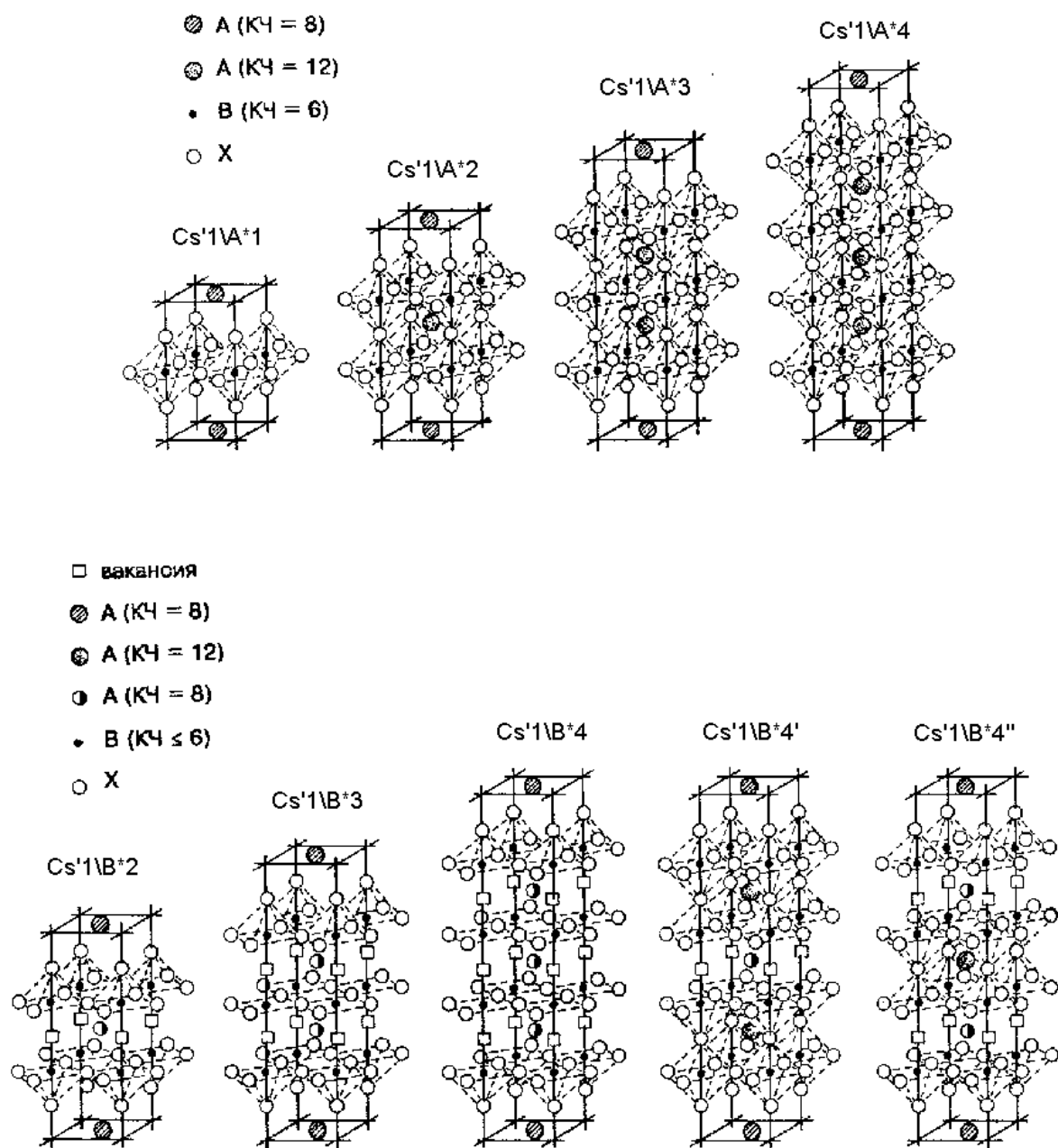


Рис. 4. Возможные графазы с блоком Cs' 1.

Таблица 1. Вероятные прафазы СЛПС с участием блока Cs1.

Примечания:

1. ✓ – галочкой отмечены прафазы, которые реализованы за счет синтеза соединений и могут быть более искаженными, чем прафазы.

2. **Обозначения:** Z – число формульных единиц в элементарной ячейке структуры. В координационных формулах в верхних индексах приведены координационные числа катионов.

Блок \ пакет	Простран. группа	Z	Общая формула	Координационная формула
Cs1\C2	$P4/mmm$	1	$A_3B_2X_6$	$A^{XII}A^{VIII}{}_2B^V{}_2X_5X'$
Cs1\C3 ✓	$P4/mmm$	1	$A_4B_3X_9$	$A^{XII}{}_2A^{VIII}{}_2B^{VI}B^V{}_2X_8X'$
Cs1\C4	$P4/mmm$	1	$A_5B_4X_{12}$	$A^{XII}{}_3A^{VIII}{}_2B^{VI}{}_2B^V{}_2X_{11}X'$
Cs1\C5	$P4/mmm$	1	$A_6B_5X_{15}$	$A^{XII}{}_4A^{VIII}{}_2B^{VI}{}_3B^V{}_2X_{14}X'$
Cs1\C5'	$P4/mmm$	1	$A_6B_5X_{13}$	$A^{XII}{}_2A^{VIII}{}_2A^{VIII}{}_2B^V{}_4B^{IV}X_{12}X'$
Cs1\D1	$P4/mmm$	1	A_2BX_3	$A^{VIII}{}_2B^{IV}X_2X'$
Cs1\D2	$P4/mmm$	1	$A_3B_2X_5$	$A^{VIII}{}_2A^{VIII}B^{IV}{}_2X_4X'$
Cs1\D3	$P4/mmm$	1	$A_4B_3X_7$	$A^{VIII}{}_2A^{VIII}{}_2B^{IV}{}_3X_6X'$
R1\C1\ Cs1	$I4/mmm$	2	$A_4B_2X_7$	$A^{IX}{}_2A^{VIII}{}_2B^V{}_2X_6X'$
Cu1\C1\Cs1	$P4/mmm$	1	$A_4B_3X_7$	$A^{VIII}{}_2A^{VIII}{}_2B^V{}_2B^{II}X_6X'$
Cu2\C1\Cs1	$Pmmm$	1	$A_4B_3X_8$	$A^{VIII}{}_2A^{VIII+II}{}_2B^V{}_2B^{IV}X_7X'$
F1\C1\ Cs1	$P4/mmm$	1	$A_5B_2X_8$	$A^{IX}{}_2A^{VIII}{}_2A^{VI}B^V{}_2X_7X'$
F2\C1\ Cs1	$I4/mmm$	2	$A_6B_2X_9$	$A^{IX}{}_2A^{VIII}{}_2A^{VI}{}_2B^V{}_2X_8X'$
P1\C1\ Cs1 ✓	$P4/mmm$	1	$A_6B_3X_9$	$A^{IX}{}_2A^{VIII}{}_2Pb^V{}_2B^V{}_2B^{II}X_8X'$
P3\C1\ Cs1	$Pmmm$	1	$A_6B_3X_{10}$	$A^{IX}{}_2A^{VIII}{}_2Pb^{VII}{}_2B^V{}_2B^{IV}X_9X'$
P5\C1\ Cs1	$P4/mmm$	1	$A_6B_3X_{11}$	$A^{IX}{}_2A^{VIII}{}_2Pb^{IX}{}_2B^{VI}B^V{}_2X_{10}X'$
P2\C1\ Cs1	$I4/mmm$	2	$A_5B_3X_8$	$A^{IX}A^{VIII}{}_2A^{VIII}Pb^VB^V{}_2B^{II}X_7X'$
P4\C1\ Cs1	$P2/mmm$	2	$A_5B_3X_9$	$A^{IX}A^{VIII}{}_2A^{VIII+II}Pb^{VII}B^V{}_2B^{II}X_8X'$
P6\C1\ Cs1	$P4/mmm$	2	$A_5B_3X_{10}$	$A^{XII}A^{VIII}{}_2A^{IX}Pb^{IX}B^{VI}B^V{}_2X_9X'$

Таблица 2. Вероятные прафазы СЛПС с блоком Cs'1.

Блок \ пакет	Простран. группа	Z	Общая формула	Координационная формула
Cs'1\A*1 ✓	<i>P4/mmm</i>	1	ABX ₄	A ^{VIII} B ^{VI} X ₄
Cs'1\A*2 ✓	<i>P4/mmm</i>	1	A ₂ B ₂ X ₇	A ^{XII} A ^{VIII} B ^{VI} ₂ X ₇
Cs'1\A*3 ✓	<i>P4/mmm</i>	1	A ₃ B ₃ X ₁₀	A ^{XII} ₂ A ^{VIII} B ^{VI} ₃ X ₁₀
Cs'1\A*4 ✓	<i>P4/mmm</i>	1	A ₄ B ₄ X ₁₃	A ^{XII} ₃ A ^{VIII} B ^{VI} ₄ X ₁₃
Cs'1\B*2	<i>P4/mmm</i>	1	A ₂ B ₂ X ₆	A ^{VIII} A ^{VIII} B ^V ₂ X ₆
Cs'1\B*3	<i>P4/mmm</i>	1	A ₃ B ₃ X ₈	A ^{VIII} A ^{VIII} ₂ B ^V ₂ B ^{IV} X ₈
Cs'1\B*4	<i>P4/mmm</i>	1	A ₄ B ₄ X ₁₀	A ^{VIII} A ^{VIII} ₃ B ^V ₂ B ^{IV} ₂ X ₁₀
Cs'1\B*4'	<i>P4/mmm</i>	1	A ₄ B ₄ X ₁₂	A ^{XII} ₂ A ^{VIII} A ^{VIII} B ^{VI} ₂ B ^V ₂ X ₁₂
Cs'1\B*4''	<i>P4/mmm</i>	1	A ₄ B ₄ X ₁₁	A ^{XII} A ^{VIII} A ^{VIII} ₂ B ^V ₄ X ₁₁

3. Известные структуры

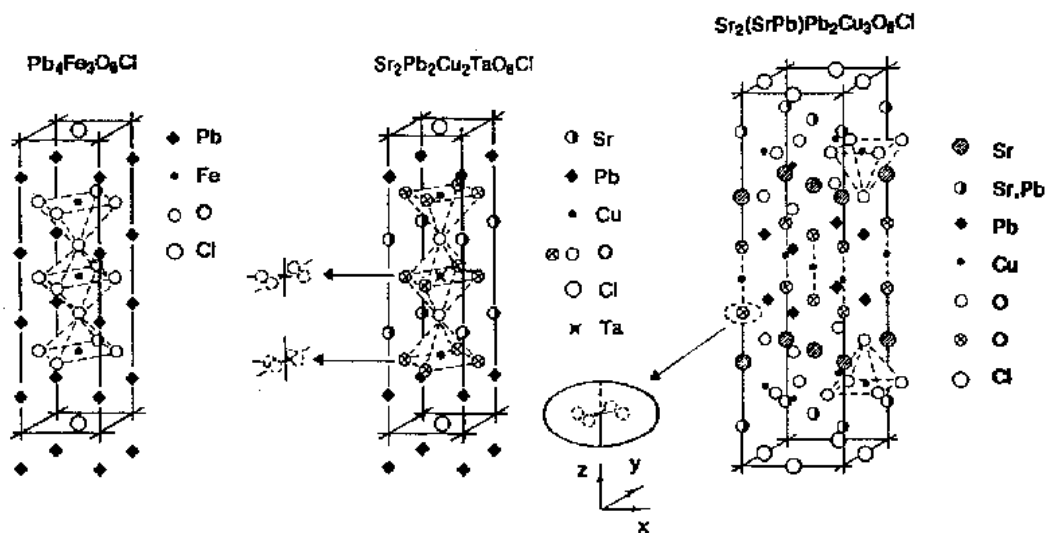


Рис. 5. Известные структуры с блоком Cs1.

3. Известные структуры

На рис. 5 представлены структуры $\text{Pb}_4\text{Fe}_3\text{O}_8\text{Cl}$ [11] и $\text{Sr}_2\text{Pb}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8\text{Cl}$ [12], имеющие пространственную группу симметрии $P4/mmm$, $Z = 1$. Пакет в них трехслойный типа C3, блок Cs1. В $\text{Sr}_2\text{Pb}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8\text{Cl}$ кислороды, расположенные на боковых гранях элементарной ячейки, разупорядочены по четырем близкорасположенным позициям.

В формуле $\text{Pb}_4\text{Fe}_3\text{O}_8\text{Cl}$ компенсация зарядов возможна при валентностях катионов: $\text{Pb}^{2+}_4\text{Fe}^{3+}_3\text{O}_8\text{Cl}$. Блок Cs1 немного сжат вдоль главной оси до 3,672 Å, при $a = 3,9097$ Å ($2R_{\text{Cl}} = 3,62$ Å, R - ионный радиус хлора по Шеннону [13]).

В формуле $\text{Sr}_2\text{Pb}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8\text{Cl}$ валентности катионов наиболее вероятны: $\text{Sr}^{2+}_2\text{Pb}^{2+}_2\text{Cu}^{2+}_2\text{Ta}^{5+}\text{O}_8\text{Cl}$. Блок Cs1 сжат до 3,769 Å при $a = 3,829$ Å.. Структурные данные о соединениях этого типа представлены в табл. 3, 4.

Таблица 3. Структуры с блоком Cs1 ($P4/mmm$, $Z = 1$).

Соединение	a , Å	c , Å	Примеси	Литература
$\text{Ba}_2\text{Pb}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8\text{Br}$	3,9732	15,8263	CuO	[14]
$\text{Ba}_2\text{Pb}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8\text{Cl}$	3,9576	15,6063	CuO	[14]
$\text{Ba}_2\text{Pb}_2\text{Cu}_2\text{SbO}_8\text{Br}$	3,9521	15,858	CuO	[14]
$\text{Ba}_2\text{Pb}_2\text{Cu}_2\text{SbO}_8\text{Cl}$	3,9585	15,6564	BaPbO_3 , CuO	[14]
$\text{Ba}_2\text{Pb}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8\text{Br}$	3,9686	15,8689	BaPbO_3	[14]
$\text{Ba}_2\text{Pb}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8\text{Cl}$	3,953	15,6332	CuO	[14]
$(\text{BaPb})\text{Pb}_2\text{Cu}_2\text{SbO}_8\text{Br}$	3,9404	15,760	BaPbO_3 , (10%), CuO	[14]
$(\text{BaPb})\text{Pb}_2\text{Cu}_2\text{SbO}_8\text{Cl}$	3,9274	15,531	BaPbO_3 , (10%), CuO	[14]
$(\text{BaPb})\text{Pb}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8\text{Cl}$	3,9374	15,565	CuO	[14]
$\text{Pb}_4\text{Fe}_3\text{O}_8\text{Br}$	3,9175	15,5605		[11]
$\text{Pb}_4\text{Fe}_3\text{O}_8\text{Cl}$	3,9097	15,2873		[11]
$\text{Sr}_2\text{Pb}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8\text{Br}$	3,9077	15,624	CuO, Sr_2PbO_4	[14]
$\text{Sr}_2\text{Pb}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8\text{Cl}$	3,8985	15,348	CuO, Sr_2PbO_4	[14]
$\text{Sr}_2\text{Pb}_2\text{Cu}_2\text{SbO}_8\text{Br}$	3,9067	15,6688	CuO	[14]
$\text{Sr}_2\text{Pb}_2\text{Cu}_2\text{SbO}_8\text{Cl}$	3,8982	15,3886	CuO	[14]
$\text{Sr}_2\text{Pb}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8\text{Br}$	3,9097	15,6912	CuO	[14]
$\text{Sr}_2\text{Pb}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8\text{Cl}$	3,8921	5,3835		[12]
$\text{Sr}_2\text{Pb}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8\text{Cl}$	3,9004	15,4231	CuO	[14]

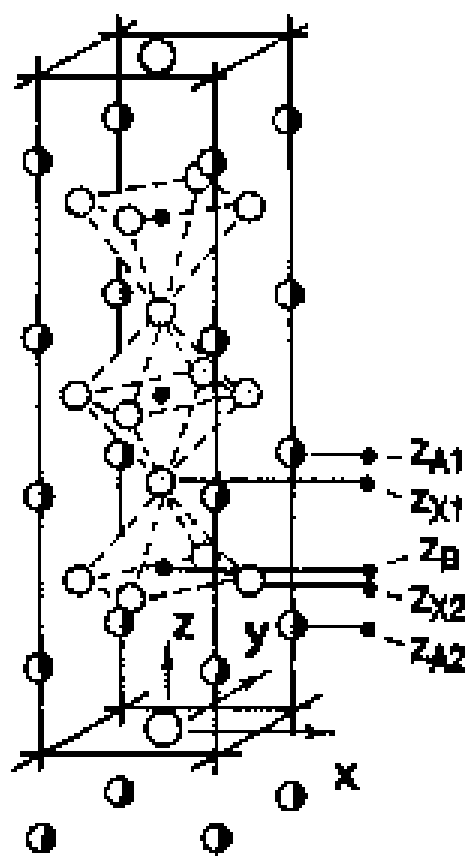


Рисунок к табл. 4

Таблица 4. Координаты атомов в структурах $A_4B_3X_8X'$ с блоком Cs1 ($Cs1 \setminus C3, P4/mmm, Z = 1$), координационная формула $A^{XII}_2A^{VIII}_2B^{VI}B^V_2X_8X'$.

Атом	Позиция	x/a	y/b	z/c
A^{XII}	2h	1/2	1/2	Z_{A1}
A^{VIII}	2h	1/2	1/2	Z_{A2}
B^{VI}	1b	0	0	1/2
B^V	2g	0	0	Z_B
X1	2g	0	0	Z_{X1}
X2	4i	0	1/2	Z_{X2}
	или 8t	x_{X2}	1/2	Z_{X2}
X3	2e	0	1/2	1/2
	или 4o	x_{X3}	1/2	1/2
X'	1a	0	0	0

Кристалл	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Z_{A1}	Z_{A2}	Z_B	Z_{X1}	x_{X2}	Z_{X2}	Z_{X3}	Литература
$Ba_2Pb_2Cu_2NbO_8Br$	3,9732	15,8263	0,3636	0,1266	0,2271	0,3794	0	0,2150	0,0671	[14]
$Ba_2Pb_2Cu_2NbO_8Cl$	3,9576	15,6063	0,3510	0,1209	0,2218	0,3775	0	0,2125	0,0737	[14]
$Ba_2Pb_2Cu_2SbO_8Cl$	3,9585	15,6564	0,3520	0,1192	0,2217	0,3752	0	0,2115	0,0875	[14]
$Ba_2Pb_2Cu_2TaO_8Br$	3,9686	15,8689	0,3529	0,1265	0,2283	0,3785	0	0,2159	0,0572	[14]
$Ba_2Pb_2Cu_2TaO_8Cl$	3,9531	15,6332	0,3510	0,1193	0,2213	0,3766	0	0,2121	0,0714	[14]
$(BaPb)Pb_2Cu_2TaO_8Cl$	3,9374	15,565	0,3466	0,1179	0,2229	0,3752	0	0,2103	0,0746	[14]
$Pb_4Fe_3O_8Cl$	3,9097	15,2873	0,3802	0,1201	0,2440	0,370	0	0,212	0	[11]
$Sr_2Pb_2Cu_2SbO_8Br$	3,9067	15,6688	0,3548	0,1282	0,2349	0,3775	0	0,2224	0,1141	[14]
$Sr_2Pb_2Cu_2SbO_8Cl$	3,8982	15,3886	0,3499	0,1215	0,2282	0,3760	0	0,2181	0,1208	[14]
$Sr_2Pb_2Cu_2TaO_8Br$	3,9097	15,6912	0,3541	0,1275	0,2235	0,3835	0	0,2238	0,122	[14]
$Sr_2Pb_2Cu_2TaO_8Cl$	3,8921	15,3835	0,3464	0,1225	0,2292	0,3715	0,03	0,2187	0,12	[12]
$Sr_2Pb_2Cu_2TaO_8Cl$	3,9004	15,4231	0,3487	0,1240	0,2283	0,3803	0	0,2172	0,1183	[14]

Известны несколько соединений со слоистой структурой, содержащей блоки Cs1, P1 и пакет C1 (см. табл. 5, 6). На рис. 5 представлена структура Sr₃Pb₃Cu₃O₈Cl [15]. Кристаллические решетки этих соединений по сравнению с прафазой (*P4/mmm*, *Z* = 1) имеют искажения (пространственная группа *Cmmm*, *Z* = 2), из-за чего параметр *a* удвоен. Кислороды в блоке P1 разупорядочены по четырем близкорасположенным позициям.

Таблица 5. Структуры с двумя блоками:

Cs1\C1\ P1 (*Cmmm*, *Z* = 2).

Соединение	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	Литература
Sr ₃ Pb ₃ Cu ₃ O ₈ Cl	5,444	5,495	19,49	[15]
Ba ₃ Pb ₃ Cu ₃ O ₈ Cl	5,55	5,59	20,11	[15]
Ba ₂ SrPb ₃ Cu ₃ O ₈ Cl	5,53	5,56	19,87	[15]

Таблица 6. Координаты атомов с структуре Sr₂(SrPb)Pb₂Cu₃O₈Cl

Sr ₂ (SrPb)Pb ₂ Cu ₃ O ₈ Cl		(Cs1\C1\P1)			
[15]	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α, β, γ	<i>Z</i>
<i>Cmmm</i>	5,444	5,495	19,49		2
Атом	Позиция	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>g</i>
Sr1	4k	0	0	0,276	1
Sr/Pb(2)	4k	0	0	0,1	1
Pb1	4l	1/2	0	0,410	1
Cu1	2d	0	0	1/2	1
Cu2	4l	1/2	0	0,183	1
O1	4l	1/2	0	0,303	1
O2	16r	-0,071	0,074	0,413	1/4
O3	8m	1/4	1/4	0,174	1
Cl	2b	1/2	0	0	1

g - степень заполнения кристаллографических позиций.

Координаты атомов округлены до третьего знака. Координаты в позиции 16r при округлении *x/a*, *y/b* до нуля превращаются в позицию 4k с разупорядочением.

До недавнего времени с участием блока Cs'1 были известны только однослойные структуры и в основном среди фторидов. Родоначальником этого семейства считается кристалл $TlAlF_4$ (рис. 6).

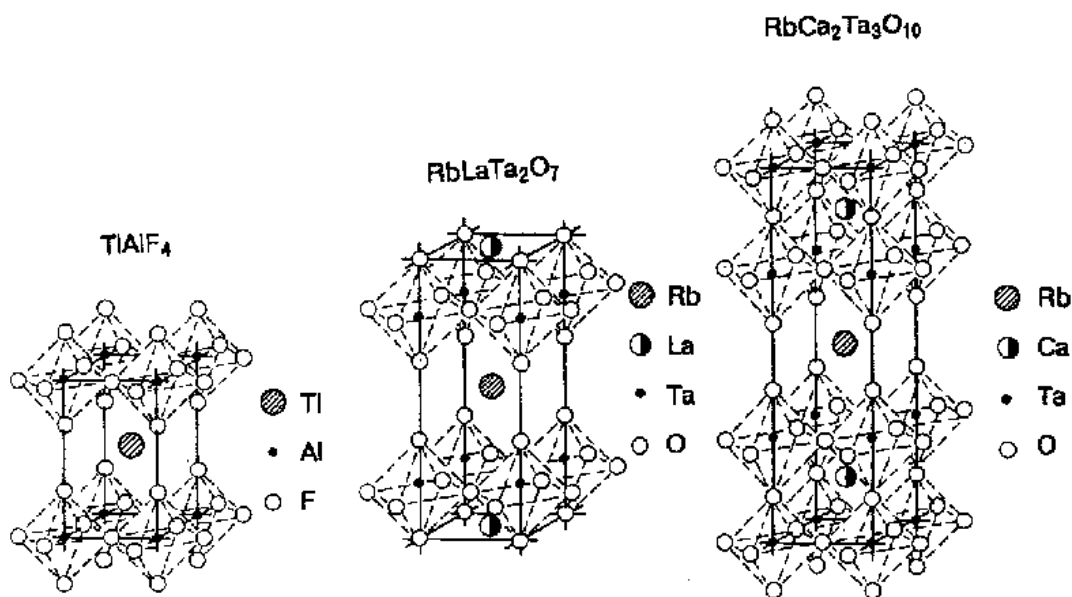


Рис. 6. Известные структуры с блоком Cs'1

Структуры типа $TlAlF_4$ (общая формула ABX_4 , A, B – катионы, X – анион) состоят из квадратных октаэдрических сеток, перпендикулярных оси Z, связанных между собой щелочными или сложными органическими катионами, которые и формируют блок типа Cs'1. Структуры типа $TlAlF_4$ являются высокотемпературными фазами и устойчивы при температурах выше комнатной. В этом семействе насчитывается около сотни известных кристаллических фаз. Большинство из них являются результатом искажения исходной прафазы за счет поворотов октаэдров BX_6 . В табл. 7 приведены примеры таких структур.

В нашей лаборатории был проведен анализ кристаллохимических закономерностей образования структур семейства $TlAlF_4$. Кристаллографический анализ возможных искажений в этих кристаллах за счет взаимных разворотов октаэдров BX_6 был выполнен сначала Деблиеком [16], затем Александровым [17–19]. Было показано, что в них может наблюдаться по три независимых типа простых и более сложных поворотов октаэдров.

TlAlF₄ в высокотемпературной фазе при 723 К имеет координаты атомов [20], (*P4/mmm*, *Z* = 1):

Атом	Позиция	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Tl	1d	1/2	1/2	1/2
Al	1a	0	0	0
F1	2f	1/2	0	0
F2	2g	0	0	0,2728

Область существования структур (см. рис. 7) имеет границы:

$$0,41 R_X \leq R_B^{VI} \leq 0,73 R_X,$$

$$(R_B^{VI} + R_X) > R_A^{VIII} > R_X.$$

По величине катионов В область определяется устойчивостью анионного октаэдрического окружения. Размер катиона А должен быть достаточно большим, но диаметр его не может превышать параметра *a* тетрагональной ячейки. Образование структур в первую очередь будет определяться величиной и электронным строением катионов А. Ассортимент катионов В может быть очень широким. Доказательством тому – обилие известных октаэдрических структур.

Недавно нам стало известно о синтезе RbLaTa₂O₇ [21] с блоком Cs'1 и двойным слоем октаэдров в пакете, табл. 8, рис. 6 и RbCa₂Ta₃O₁₀ [22] с таким же блоком и тройными октаэдрическими слоями. Это дает надежду на синтез и других многослойных представителей этого семейства кристаллов в окисных системах. Ниже приведены координаты атомов в ряде структур.

RbLaTa ₂ O ₇ >300 К			родств. TlAlF ₄		
[21]	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å		<i>Z</i>
<i>P4/mmm</i>	3,882		11,1053		1
Атом	Позиция	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>g</i>
Rb	1d	0,5	0,5	0,5	1,0
La	1c	0,5	0,5	0,0	1,0
Ta	2g	0,0	0,0	0,2056	1,0
O1	1a	0,0	0,0	0,0	1,0
O2	4i	0,0	0,5	0,172	1,0
O3	2g	0,0	0,0	0,354	1,0

Фазовый переход тетраг. – ромбич. при 300 К.

	RbCa ₂ Ta ₃ O ₁₀		родств. TlAlF ₄		
[22]	a, Å	b, Å	c, Å		Z
<i>P4/mmm</i>	3,8650		15,035		1
Атом	Пози- ция	x/a	y/b	z/c	g
Rb	1d	0,5	0,5	0,5	1,0
Ca	2h	0,5	0,5	0,146	1,0
Ta1	1a	0,0	0,0	0,0	1,0
Ta2	2g	0,0	0,0	0,2833	1,0
O1	2f	0,0	0,5	0,0	1,0
O2	2g	0,0	0,0	0,123	1,0
O3	4i	0,0	0,5	0,266	1,0
O4	2g	0,0	0,0	0,405	1,0

Блок\ Пакет	Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	Примечания	Литература
Cs'1\A*2	RbLaTa ₂ O ₇ <i>P4/mmm</i> , Z=1	3,882		11,105		[21, 22]
Cs'1\A*2	RbLaNb ₂ O ₇ <i>Imma</i> , Z=4	5,494	21,990	5,493	ком. т-ра	[21]
Cs'1\A*3	RbCa ₂ Ta ₃ O ₁₀ <i>P4/mmm</i> , Z=1	3,8650		15,035		[22]
Cs'1\A*4	RbCa ₂ NaNb ₄ O ₁₃ <i>P4/mmm</i> , Z = 1	3,8727		18,9116		[60]

Таким образом, существование структур с блоками Cs1, Cs'1, перечисленных в табл. 3 – 7, подает надежду на реализацию и других прафаз из табл. 1, 2.

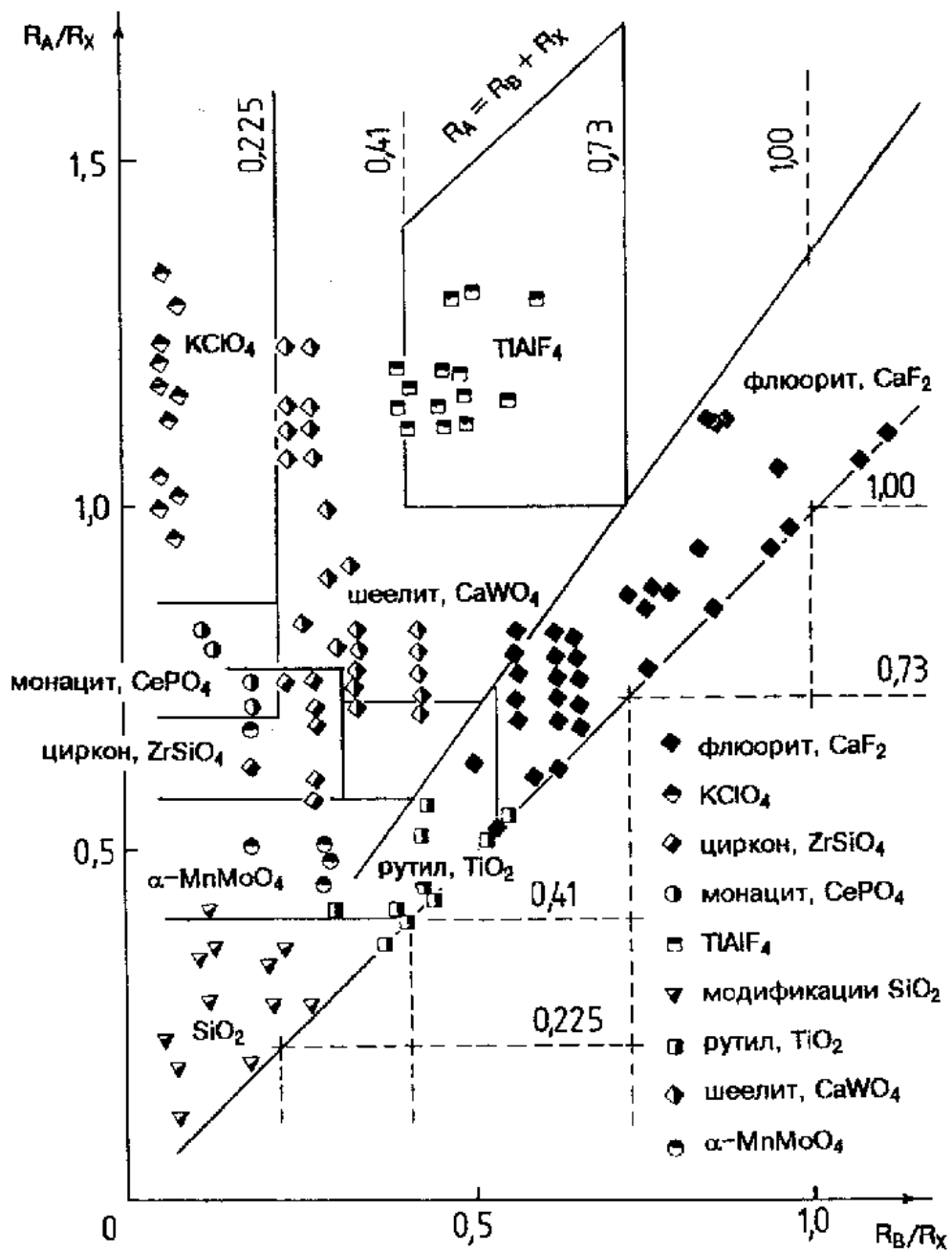


Рис. 7. Область существования структур семейства TlAlF₄

Таблица 7 . Соединения ABX_4 (семейство $TlAlF_4$)

ФП – фазовый переход. Z – число формульных единиц ABX_4 в элементарной ячейке структуры.

Кристалл	Пространств. группа	Ячейка, Å			α, β, γ (град.)	Z	T, K	Литература.
		a	b	c				
$TlAlF_4$ ФП: 514; 435 К [31]	$P4/mmm$	3,6587		6,4378		1	723 (фаза I)	[20]
	$I4/mcm$	5,1418		12,8070		4	473 (фаза II)	[20]
	$I2/a$	5,1376	5,1301	12,7822	$\beta=60,119$	4	423 (фаза III)	[20]
	$I2/a$	5,1010	5,0745	12,6324	$\beta=90,355$	4	4,2 (фаза III)	[20]
$RbAlF_4$ ФП: 553; 282 К [31]	$P4/mmm$	3,6586		6,3061		1	623 (фаза I)	[23]
	$P4/mbm$	5,1375		6,2912		2	423 (фаза II)	[23]
	$P4/mbm$	5,1227		6,2815		2	293 (фаза II)	[23]
	$Pmmn$	7,2124	7,2073	6,2396		4	4 К (фаза III)	[23]
NH_4AlF_4 ФП: 150 К [31]	$P4/mmm$	3,587		6,346		1	ВТФ [059]	[24–26]
	$I4/mcm$	5,0875		12,7313		4	300	[27]
	$P4_2/mbc$	5,0564		12,7113		4	5	[27]
$KAlF_4$	$P4/mmm$	3,550		6,139		1	ВТФ	[25, 28, 29]
	$P4/mbm$	5,043		6,164		2	комн.	[30]
	$P4/mbm$	5,0431		6,1567		1	>250	[31,32]
	$P2_1/m$						<250	[31,32]
$CsFeF_4$	$P4/mmm$	$\approx 3,85$		$\approx 6,51$		1	>475	[33, 34]
	$P4/nmm$	7,7874		6,5402		4	475–250	[34]
	$P2_12_12$	$a \approx 2a_0$	$b \approx 2a_0$	$c \approx c_0$		4	<250	[34]
$RbFeF_4$ ФП: 923; 416; 380 К	$P4/mmm$	3,882		6,447		1	923	[35]
	$P4/mbm$	$a \approx \sqrt{2}a_0$	$b \approx \sqrt{2}a_0$	$c \approx c_0$		2	>416	[36]
	$Pmmn$	$a \approx 2a_0$	$b \approx 2a_0$	$c \approx c_0$		4	416j380	[36]
	$P2_12_12$	$a \approx 2a_0$	$b \approx 2a_0$	$c \approx c_0$		4	<380	[28, 36]
	$Pmab$	7,665	7,6316	6,2789		4	комн. т-ра	[37]
	$Pbma$	7,615	7,620	6,245		4		[38, 39]
$TlFeF_4$	$P4/mmm$	3,75		6,21		1	ВТФ	[28]
	$P4/mmm$	3,61		6,37		1	ВТФ	[39]

TiFeF ₄	ромбич.	5,364	5,308	12,88		4	HTФ	[38]
NH ₄ FeF ₄	<i>P4/mmm</i>	3,76		6,25		1	BTФ	[28]
	<i>Pnma</i>	7,559	7,575	12,754		8	HTФ	[40]
	<i>P2₁2₁2</i>	7,58	7,58	6,36		4	HTФ	[38, 39]
CsMnF ₄	<i>P4/nmm</i>	7,9440		6,3376		4		[41, 42]
	<i>P4/n</i>	7,9148		6,3069		4	24,3 K	[41, 42]
	<i>P4/n</i>	7,9440		6,3376		4		[43]
RbMnF ₄	<i>P2₁/a</i>	7,8119	7,7761	6,0469	β=90,443	4	288 K	[44]
	<i>P2₁/a</i>	7,7865	7,7447	5,9968	β=90,434	4	9,6 K	[44]
	<i>Pmab</i>	7,8051	7,7744	6,0432		4		[43]
KMnF ₄	<i>P2₁/a</i>	7,7062	7,6568	5,7889	β=90,432	4	291 K	[43, 44]
	<i>P2₁/a</i>	7,6830	7,6290	5,7444	β=90,402	4	19,1 K	[44]
CsScF ₄ ФП: 475; 317 K	<i>P4/mmm</i>	4,025		6,822		1	500	[45]
	<i>P4/mbm</i>	5,662		6,814		2	400	[45]
	<i>P4/mbm</i>	7,984		6,796		4		[38]
	<i>Pmmm</i>	7,944	7,956	6,763		4	200	[45]
NH ₄ ScF ₄	<i>P4/mmm</i>	4,06		6,67		1		[24, 28]
CsVF ₄ ФП: 523; 513; 425 K [23]	<i>P4/mmm</i>	3,90		6,61		1	>535	[47]
	<i>Pman</i>	2√2a ₀	2√2a ₀	c ₀			535–510	[47]
	<i>P4/nmm</i>	7,796		6,574		4	510–425	[38, 47]
	<i>Pmmn</i>	7,767	7,766	6,574		4	комн.	[47]
RbVF ₄ ФП: ? ; 483; 413; 184 K	<i>P4/mmm</i>	3,78		6,23		1	BTФ	[28, 31]
	<i>P4/mbm</i>	5,452		6,444		2	520	[48]
	<i>Pmmn</i>	7,684	7,704	6,412		4	440	[48]
	<i>P2₁2₁2</i>	7,682	7,710	12,638		8	300	[48]
RbCrF ₄	<i>P2₁2₁2</i>	7,666	7,703	6,245		4	90	[48]
	<i>P4/mmm</i>	3,719		6,442		1	BTФ	[24]
	<i>P4/nmm</i>	7,438		6,442		4	HTФ	[38]
NH ₄ GaF ₄	<i>P4/mmm</i>	3,71		6,39		1		[28]
NH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₃ MnCl ₄	<i>Imma</i>						>336	[49]
	<i>Fmmm</i>						336j305	[49]
	<i>Pnma</i>						<305	[49]
	ромбич.	7,168	7,359	19,004		8	комн.	[50]
NH ₃ (CH ₂) ₂ NH ₃ MnCl ₄	<i>P2₁/b</i>	8,609	7,130	7,192	γ = 92.68			[50, 51]
NH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₃ CdCl ₄	ромбич.	7,21	7,34	19,00		8	комн.	[52]
	<i>Pnma</i>	7,373	7,523	19,111		8	<3	[53]

4. Особенности строения фаз

Структуры типа CsCl не имеют большого распространения и известны только с участием одновалентных катионов. Для высокозарядных катионов, при валентностях ≥ 2 , образование структур типа CsCl невозможно, т.к. возрастает отталкивание между катионами соседних ячеек. Поэтому преемником ее можно считать структуру флюорита, где фрагменты вида CsCl чередуются с пустыми анионными кубами, т.е. ячейки типа CsCl соединены вершинами. По этой же причине семейство кристаллов типа $TlAlF_4$ имеет замкнутую область существования (см. рис. 7).

В СЛПС $Pb_4Fe_3O_8Cl$, $Sr_2Pb_2Cu_2TaO_8Cl$ и др. промежуточный блок Cs1 имеет состав PbCl. Здесь структура мирится с присутствием Pb^{2+} . Геометрические размеры блока Cs1 и структур типа CsCl соизмеримы.

Галоген в блоке Cs1 имеет катионное окружение, близкое к кубическому (см. рис. 4). Катионный куб немного сжат вдоль главной оси. Катионы в блоке имеют тоже восьмикратное анионное окружение, но не кубическое, а близкое к квадратной антипризме. Большое ее основание образуют четыре галогена, а малое основание — четыре кислорода. Поэтому в таком кислородно-галогенном окружении заряд катиона должен быть больше, чем $1+$. Это обстоятельство и позволяет присутствовать в блоке Cs1 двухвалентному свинцу.

Для прогноза новых составов введем некоторые ограничения (или результаты выявленных закономерностей):

1. Необходимым условием образования СЛПС с блоком Cs1 является присутствие в составе соединения одного атома крупного одновалентного галогена (Cl, Br, I), в расчете на формульную единицу. Образование новых соединений с блоком Cs1 будет лимитироваться ограниченным набором двухвалентных катионов для этого многогранника.

2. В составах с блоком Cs'1 катион А может быть только одновалентным. При большей валентности возрастет отталкивание между катионами соседних ячеек. Может в некоторых составах и возможно присутствие в блоках двухвалентных катионов А, но пока лучше сделать ограничение.

3. Катион В, в этих же составах, должен иметь валентность равную или больше трех. Одновалентному катиону А нужен хороший помощник. Анионное окружение вокруг катиона А близко к кубическому и во второй координационной сфере вокруг него еще восемь анионов, объединяющих октаэдры в слое. Такую анионную конструкцию катионы А и В смогут удержать только совместными усилиями.

Из опыта работы с другими слоистыми структурами [6, 8] можно принять за правила:

4. При КЧ = 4, 5 (квадрат или квадратная призма), катион В в блоке может иметь валентность только 2+ или 3+.

5. И только при КЧ = 6 (октаэдр) в многослойном пакете катион В может быть многозарядным.

5. Новые соединения

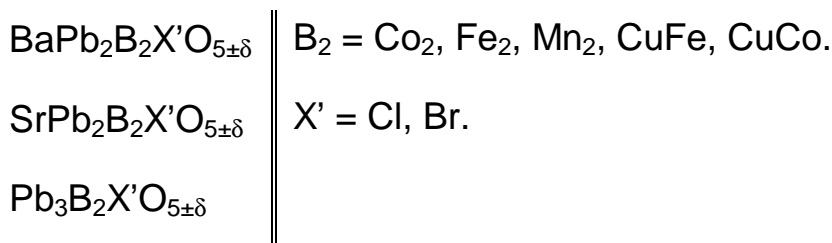
Составы с блоками Cs1.

Пока рассмотрим ассортимент вероятных соединений с участием в блоке Pb^{2+} . Перечень катионов В в пакетах С и D будем брать на основании известных составов.

Возможные соединения Cs1\C2, общая формула $A_3B_2X_6$.

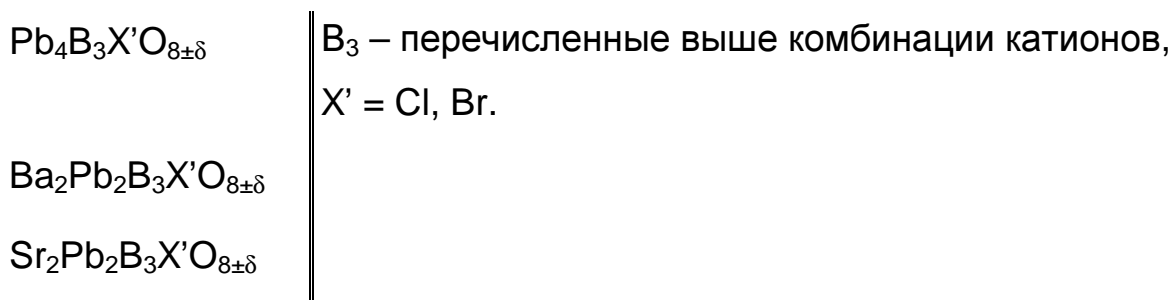
В пакетах C2 известны комбинации катионов В: Fe_2 , Co_2 , $CuFe$, $CuCo$, $Mn^{2+}Mn^{3+}$. Суммарная валентность катионов B_2 в таком пакете должна быть от пяти до шести.

Вероятны составы:



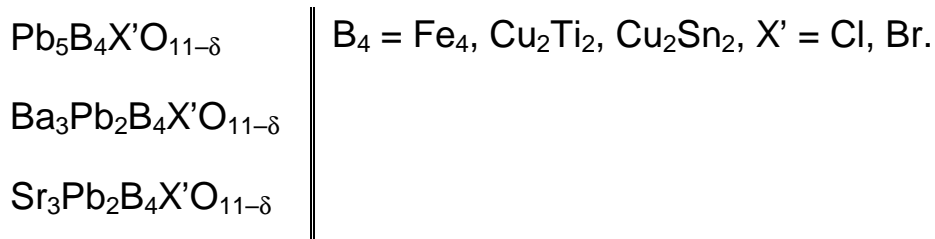
Возможные соединения Cs1\C3, общая формула $A_4B_3X_9$.

В пакетах C3 известны комбинации катионов В: Fe_3 , Cu_2Nb , Cu_2Ta , Cu_2Pb , Cu_2Fe . Суммарная валентность трех катионов В равна 9+. Один из катионов А должен обеспечить формирование блока, а три других создают пакет (два с КЧ = 12, два с КЧ = 8). С учетом этого вероятны составы:

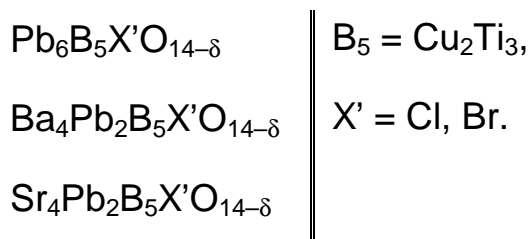


На основании составов известных соединений можно предложить к синтезу: $Sr_4Fe_3O_8Cl$, $Sr_4Fe_3O_8Br$, $Sr_4Cu_2TaO_8Cl$, $Sr_4Cu_2NbO_8Cl$, $Sr_4Cu_2TaO_8Br$, $Sr_4Cu_2NbO_8Br$, $Ba_3Pb_3Cu_3O_8Br$, $Ba_2SrPb_3Cu_3O_8Br$.

Возможные соединения Cs1\C4, общая формула A₅B₄X₁₂.



Возможные соединения Cs1\C5, общая формула A₆B₅X₁₅.



Возможные соединения Cs1\D2 , Cs1\D3

Блок\пакет	Общ. ф-ла	Составы	
Cs1\D2	A ₃ B ₂ X ₅	Pb ₃ B ₂ X'O _{4+δ}	B ₂ = Cu ₂ , Ni ₂ . X' = Cl, Br.
Cs1\D3	A ₄ B ₃ X ₇	Ba ₂ Pb ₂ B ₃ X'O _{6+δ} Sr ₂ Pb ₂ B ₃ X'O _{6+δ}	B ₃ = Cu ₃ , Ni ₃ . X' = Cl, Br.

Для реализации прафаз Cs1\C1\P3 возможны составы:

Ba₄Pb₂Cu₃X'O_{9-δ} и Sr₄Pb₂Cu₃X'O_{9-δ}. (X' = Cl, Br).

Прафазы Cs1\C1\P5 синтезировать труднее. Для обеспечения электронейтральности в состав потребуется вводить трехвалентные катионы, а они не достаточно крупные. Вероятен состав: La₄Pb₂Cu₃X'O_{10+δ} (X' = Cl, Br).

Итак, мы перечислили 105 вероятных химических составов, которые могут иметь СЛПС с участием блока типа Cs1.

В известных и прогнозируемых кристаллах в блоке находится двухвалентный свинец. Ассортимент составов блоков можно пробовать расширить за счет катионов Sr²⁺, Eu²⁺, Sm²⁺, Nd²⁺, Sn²⁺, имеющих близкие размеры. Тогда количество вероятных соединений возрастет до пяти сот.

Составы с блоками Cs'1.

В 1986 году был сделан прогноз новых соединений среди фторидов [55, 56]. За прошедшее время в этих системах синтезировано порядка 14 новых кристаллов, подтверждающих этот прогноз. Самым интересным из них для сотрудников нашей лаборатории оказался кристалл CsScF₄ [45, 54], который при охлаждении претерпевает два фазовых перехода.

Общую химическую формулу многослойных соединений с блоком Cs'1 можно записать в виде: AA'_{n-1}B_nX_{3n+1}, где А, А', В – катионы, Х – анион. Катион А формирует блок Cs'1, катион А' находится в анионном кубооктаэдре перовскитоподобного пакета. n – число октаэдрических слоев в пакете.

При одновалентных анионах, при n = 2, возможны стехиометрические составы только с двухвалентными катионами В. Например A⁺A²⁺B²⁺₂X⁻₇. Но рассматриваемые фазы в таких составах могут и не образоваться.

В окисных системах структур типа TlAlF₄ нет, см. рис. 7, и видимо они маловероятны, т.к. трудно одно или двухвалентным катионам “удерживать” окружение типа Cs'1 из двухвалентных анионов.

Мы пришли к заключению, что структуры, подобные типу TlAlF₄ (с металлическими катионами А) в галоидных системах, могут иметь только фториды в составах A⁺B³⁺F₄ [55, 56] (см. табл. 8).

Таблица 8. Известные и прогнозируемые структуры семейства TlAlF₄.

Обозначения:



– предполагаемая область существования структур.

✓ – известные структуры семейства TlAlF₄.

⊙ – прогнозируемые структуры семейства TlAlF₄.

* – структуры других типов.

A ⁺ \ B ³⁺	Al	Sc	Y	La	Ni	Co	Cr	V	Fe	Mn	Ti	Ga	In	Tl
Cs	*	✓	⊙			✓	*	✓	✓	✓	✓	✓	*	✓
Rb	✓	⊙	⊙			✓	✓	✓	✓	✓	✓	⊙	*	✓
Tl	✓	✓	⊙				✓	✓	✓	✓	*	✓	✓	*
NH ₄	✓	✓					✓		✓	✓		✓	*?	
K	✓						✓	✓	✓	✓	✓			
Na														

A ⁺ \ B ³⁺	Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Dy	Tb	Gd	Eu	Sm	Pm	Nd	Mo	Nb	Ta
Cs	TlAlF ₄											TlAlF ₄			
Rb															
Tl															
NH ₄															
K															
Na															

Среди хлоридов, бромидов и иодидов для образования структур нет достаточно крупных одновалентных катионов А. Но возможен синтез соединений, где вместо атома А в решетку АВХ₄ будут встроены либо крупные псевдосферические комплексные органические ионы, либо цепочечные молекулярные ионы, подобные [NH₃(CH₂)_nNH₃]⁺. Ряд таких соединений синтезирован среди хлоридов, см. табл. 7.

По этой же причине структуры типа TlAlF₄ невозможны среди сульфидов, селенидов и теллуридов. У оксидов они возможны в составах A⁺Np⁷⁺O₄ при A⁺ = K, NH₄, Tl, Rb, Cs. Не исключалось появление таких структур и среди других оксидов [2].

Какие же новые окисные соединения могут иметь многослойные структуры. Если судить по размерам катионов А и В в известных составах с n = 2, 3, то соответствующие точки находятся в области существования структур с n = 1. Может оказаться, что области существования этих структур совпадают, как в слоистых фазах Руддлсдена–Поппера [5, 7]. Для прогноза новых многослойных фаз с блоками Cs'1 можно было бы воспользоваться геометрическими условиями существования структур семейства TlAlF₄. Будут ли образовываться структуры с n > 3? Пока на этот вопрос мы не можем ответить. Поэтому в этой публикации ограничимся составами с n = 2, 3.

Рассмотрим конкретные составы.

Если исходить из известных составов: RbLaTa₂O₇ и RbCa₂Ta₃O₁₀, то их можно модифицировать. Заменять Ta⁵⁺ на Nb⁵⁺, и такие соединения известны, например, RbLaNb₂O₇ [58], Rb⁺ можно замещать Cs⁺, Tl⁺; Ca²⁺ на Sr²⁺ и вместо La³⁺ использовать другой (более интересный) трехвалентный катион. В этих модифицированных составах пакеты устроены по типу А.

Какие СЛПС могут образоваться с участием блоков Cs'1 и пакетов типа В? Наиболее вероятны они в составах с блоком В4', т.к. октаэдры в

нем могут содержать высокозарядные катионы и второй катион А, находящийся в кубооктаэдре, будет стабилизировать пакет.

В этом разделе мы привели не все возможные составы новых соединений с блоками Cs1 и Cs'1. Реализация других прафаз зависит от потребностей физиков и от фантазии и технических возможностей химиков.

6. Выводы

Из рассмотренного материала можно сделать ряд заключений.

1. *Количество новых соединений со СЛПС, по сравнению с известными, можно увеличить в несколько раз.*
2. *В слоистых перовскитоподобных кристаллах влияние пакетов и блоков друг на друга равноценно воздействию высокого давления. Поэтому некоторые катионы в слоях могут упорядочиваться в необычном кристаллическом состоянии. И это явление может быть использовано для изучения физических свойств таких кристаллов.*

В СЛПС при замене части кислородов галогеном, он, как правило, входит в состав блока. Таким образом, заменяя часть кислородов в окисных соединениях галогенами (или другими анионами), можно формировать новые блоки, меняя их состав. Можно увеличивать анизотропию физических свойств катионов в пакете.

3. *Поэтому, есть надежда на то, что в кристаллах со слоистыми структурами будут обнаружены новые уникальные свойства (не только ВТСР).*
4. *Блоки Cs1 и Cs'1 – слабые блоки (по сравнению с другими блоками СЛПС), т.к. всего один галоген или одновалентный катион (в расчете на одну элементарную ячейку) осуществляют связь между пакетами.*

В данной публикации приведены не все возможные прафазы с участием блока типа CsCl. Результаты конструирования новых прафаз с комбинированным пакетом (A1+C1) приводятся в следующем нашем препринте [59].

7. Литература

1. **Александров К.С., Безносиков Б.В.** Иерархия и архитектура перовскитоподобных кристаллов. Препринт № 769 Ф. Красноярск: ИФ СО РАН, 1996. 52с.
2. **Александров К.С., Безносиков Б.В.** Перовскитоподобные кристаллы. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН. 1997. 216 с.
3. **Александров К.С., Безносиков Б.В.** // Кристаллография. 1997. Т. 42. С. 1–11.
4. **Александров К.С., Безносиков Б.В.** // ФТТ. 1997. Т. 39. С. 785–808.
5. **Безносиков Б.В., Александров К.С.** Перовскитоподобные кристаллы ряда Руддлесдена-Поппера. Препринт № 786 Ф, Красноярск: ИФ СО РАН. 1998. 48 с.
6. **Безносиков Б. В., Александров К. С.** Слоистые перовскитоподобные кристаллы с двумя типами блоков. Препринт № 791 Ф. Красноярск: Институт физики СО РАН. 1998. 52 с..
7. **Безносиков Б. В., Александров К. С.** // Кристаллография. 2000. Т. 45, № 5. С. 864–870.
8. **Безносиков Б.В., Александров К.С.** // Кристаллография. 2001. Т. 49, № 2. С. 287–293.
9. **Нараи Сабо И.** Неорганическая кристаллохимия. Будапешт: Из-во АН Венгрии. 1969. 504 с.
10. **Бокий Г.Б.** Введение в кристаллохимию. М.: Из-во МГУ. 1954. 490 с.
11. **Pannetier J., Batail P.** // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. P. 15–21.
12. **Rukang Li** // J. Solid State Chem. 1997. V. 130. P. 154–156.
13. **Shannon R.D.** // Acta Cryst. 9876. V. A32. P. 751–767.
14. **Crooks R.J., Knee C.S., Weller M.T.** // Chem. Mater., 1998. V. 10. P. 4169–4172.
15. **Cava R. J., Bordet P., Capponi J. J. et al.** // Physica C. 1990. V. 167. P. 67–74.
16. **De Bliiek R.** // Acta Cryst., 1985, V. B41, P. 319–329.
17. **Александров К.С., Безносиков Б.В., Мисюль С.В.** Последовательные структурные фазовые переходы в слоистых перовскитоподобных кристаллах. Кристаллы типа $TlAlF_4$. Препринт № 333 Ф. Красноярск. Институт Физики СО АН СССР. 1985.-54 с.

18. **Александров К.С.** // Кристаллография. 1987. Т. 32, № 3. С. 661–672.
19. **Aleksandrov K.S.** // Ferroelectrics. 1987. V. 73, № 1-2. P. 201–220.
20. **Bulou A., Nouet J.** // J. Phys. C: Solid State Phys. 1987, V. 20, P. 2885–2900.
21. **Honma T., Toda K., Ye Z.G., Sato M.** // J. Phys. Chem. Solids. 1998. V. 59, № 8. P. 1187–1193.
22. **Toda K., Sato M.** // J. Mater. Chem., 1996. V. 6, № 6. P. 1067–1071.
23. **Bulou A., Nouet J.** // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. V. 15. P. 183–196.
24. **Babel D., Fajans K., Jorgensen C.K.** Structure and bonding. Berlin-Heidelberg-New York. Springer-Verlag. V. 3. 1967.
25. **Машовец В.Р., Белетский М.С., Саксонов Ю.Г. и др.** // Докл. АН СССР. 1957. Т. 113. С. 1290.
26. **Кинжибало Л.Н., Трунов В.Л., Евдокимов А.А., Кронгауз В.Г.** // Кристаллография. 1982. Т. 27, № 1. С. 43–48.
27. **Bulou A., Leble A., Hevat A.W., Fourquet J.L.** // Mater. Res. Bull. 1982. V. 17, № 3. P. 391–397.
28. **Muller O., Roy R.** The major ternary structural families. Berlin-Heidelberg-New York. Springer-Verlag. 1974. 488 p.
29. **Brosset C.** // Z. anorg. allg. Chem. 0198. Bd. 239. S. 301–304.
30. **Nouet J., Pannetier J., Fourquet J.L.** // Acta Cryst. 1981. V. B37. P. 32–34.
31. **Tomaszewski P.E.** // Phase Transitions. 1992. V. 38. P. 127–220.
32. **Gibaud A., Le Bail A., Bulou A.** // J. Phys. C: Solid State Phys. 1986. V. 19. P. 4623–4633.
33. **Hidaka M., Wood I.G., Wanklyn B.M. et al.** // J. Phys. C: Solid State Phys. 1979. V. 12, № 10. P. 1799–1807.
34. **Hidaka M., Fujii H., Garrard B.J., Wanklyn B.M.** Phys. Status Solidi (a). 1986. V. 95. P. 413–421.
35. **Pique C., Bulou A., Moron M.C. et al.** // J. Phys.: Condens. Matter, 1990, V. 2, P. 8277–8292.
36. **Hidaka M., Akiyama H., Wanklyn B.M.** // Phys. Status Solidi (a). 1986. V. 97, № 2. P. 387–395.
37. **Moron M.C., Bulou A., Pique C. et al.** // J. Phys.: Condens. Matter, 1990, V. 2, P. 8269–8275.

38. **Babel D., Tressaud A.** / Inorg. Solid. Fluorides: Chem. and Phys. Orlando e.a. 1985. P. 77–203.
39. **Tressaud A., Portier J., De Pape R., Hagemuller P.** // J. Solid State Chem., 1970. V. 2. P. 269–277.
40. **Leblanc M., Ferrey G., De Pape R.** // Acta Cryst. 1985. V. C41, № 5. P. 657–660.
41. **Massa W., Steiner M.** // J. Solid State Chem., 1980. V. 32. P. 269–277.
42. **Palacio F., Moron M.C.** Magneto-Structural correlations in Mn (III) fluorides / Research frontiers in magnetochemistry. Singapore- New Jersey-London-Hong Kong. World Scientific, 1993, P. 227-281.
43. **Moron M.C., Palacio F., Clak S.M.** // Phys. Rev. B., 1996-II. V. 54, № 10. P. 7052–7061.
44. **Moron M.C., Palacio F., Rodriguez–Carvajal J.** // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5, № 28. P. 4909–4928.
45. **Flerov I. N., Aleksandrov K.S., Melnikova S.V., Kruglik A.I., Misyul S.V., Besnosikov B.V.** // Ferroelectrics. 1989. V. 96. P. 175–179.
46. **Hidaka M., Wood I.G., Garrard B.J.** // Phys. Status Solidi (a). 1979. V. 56. P. 349–354.
47. **Hidaka M., Fujii H., Garrard B. J. et al.** // Phys. Status Solidi (a). 1986. V. 96. P. 415–423.
48. **Hidaka M., Inoue K., Garrard J., Wanklyn B.M.** // Phys. Status Solidi (a). 1982. V. 72. P. 809–816.
49. **Kind R., Plesko S., Roos J.,** // Phys. Status Solidi (a). 1978. V. 47. P. 233–240.
50. **Arend H., Tichy K., Baberschke K. et al.** // Solid State Commun., 1976, V. 18, P. 999–1003.
51. **Ticky K., Benes J., Halg W., Arend H.** // Acta Cryst., 1978. V. B34, P. 2970–2981.
52. **Arend H., Gränicher H.** // Ferroelectrics. 1976. V. 13, № 1-4. P. 537–539.
53. **Willett R.** // Acta Cryst. 1977. V. B33. P. 1641–1643
54. **Александров К.С., Воронов В.Н., Круглик А.И., Мельникова С.В., Флёров И.Н.** // ФТТ. 1988. Т. 30, № 11. С. 3325–3328.
55. **Безносиков Б.В., Александров К.С.** Закономерности существования структур и прогноз новых соединений ABX_4 . Красноярско Препринты № 372 Ф и № 373 Ф. ИФ СО АН СССР. 1986. 52 и 40 с.
56. **Безносиков Б.В.** // Кристаллография. 1988. Т. 33, № 3. С. 658–664,

57. **Безносиков Б.В., Александров К.С.** Перовскитоподобные кристаллы ряда Руддлсдена-Поппера. Красноярск. Препринт № 786 Ф, ИФ СО РАН, 1998.-48 с.
58. **Armstrong R., Anderson P.** // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 4366.
59. **Безносиков Б.В., Александров К.С.** Слоистые перовскитоподобные кристаллы с пакетами (A1+C1). Красноярск. Препринт № 795 Ф. ИФ СО РАН. 1999.-36 с.
60. **Sugimoto W., Ohkawa H., Naito M., Sugahara Y., Kuroda K.** // J. Solid State Chem. 1999. V. 148. P. 508–512.