

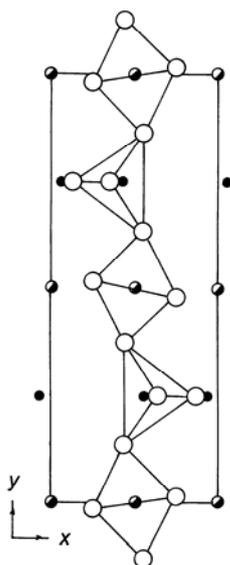
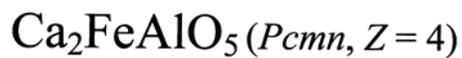
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л.В. КИРЕНСКОГО

П р е п р и н т № 840 Ф

# Кристаллы типа браунмиллерита

(Кристаллохимия, прогноз новых соединений)

Б.В. Безносиков  
К.С. Александров



Красноярск  
2007

УДК 548.3.

Приводятся результаты кристаллохимического анализа слоистых структур типа браунмиллерита с общей химической формулой  $A_{n+1}B_nB'O_{3n+2}$ , где А, В, В' – катионы, О – кислород,  $n$  – число октаэдрических слоёв в элементарной ячейке. Структуры представляют собой взаимную упаковку октаэдрических и тетраэдрических анионных слоёв. Результаты прогноза показывают, что можно синтезировать порядка сотни новых соединений с  $A = Ca, Sr$ . Возможен синтез родственных соединений с многослойными структурами.

Материал препринта представлен и в электронной версии публикаций Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН на сайте <http://www.kirensky.ru> в разделе «препринты».

## О г л а в л е н и е

	Стр.
1. Введение	3
2. Анализ структур	3
3. Прогноз новых соединений	14
3.1. Однослойные структуры	14
3.2. Многослойные структуры	17
4. Заключение	24
5. Список литературы	25

Работа выполнена в лаборатории кристаллофизики Института физики им. Л.В. Киренского в рамках программы ОФИ РАН № 2.5 и Программы Президента РФ по поддержке ведущих научных школ РФ (грант НШ 4137–2006.2).

© Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН. 2007

Браунмиллерит  $A_2BB'O_5$  – аниондефицитный аналог структуры перовскита  $ABO_3$ , кристаллизуется в ромбической сингонии [1].

## 1. Введение

Браунмиллерит – это минерал состава  $Ca_2(Fe,Al)O_5$ , имеет ромбическую кристаллическую решётку:  $Pcmn$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 5,567$ ,  $b = 14,52$ ,  $c = 5,349$  Å (синтетический) [2].

Характерные магнитные свойства соединений типа браунмиллерита вызывают в последнее время большой интерес у исследователей [3-5]. Внимание к этим кристаллам привлечено и обнаружением эффекта колоссального магнетосопротивления у ряда марганцевых перовскитов и у слоистых перовскитоподобных кристаллов [1]. Магнетосопротивление – это изменение электрического сопротивления при приложении внешнего магнитного поля. Если электрическое сопротивление изменяется в магнитном поле на несколько порядков, этот эффект называют колоссальным магнетосопротивлением.

Задачей настоящей работы является анализ структур известных соединений и прогноз на этой основе новых представителей семейства, которые могли бы заинтересовать исследователей, прежде всего специалистов по физике магнитных явлений.

## 2. Анализ структур

В обзоре [1] сказано, что «для большинства браунмиллеритов рассматривают три варианта пространственной симметрии, отвечающие различным способам упорядочения тетраэдрических цепей разной конфигурации». А именно:  $Imma$ ,  $I2mb$ ,  $Pnma$ . Эти три варианта структур представлены на рис. 1 – 3.

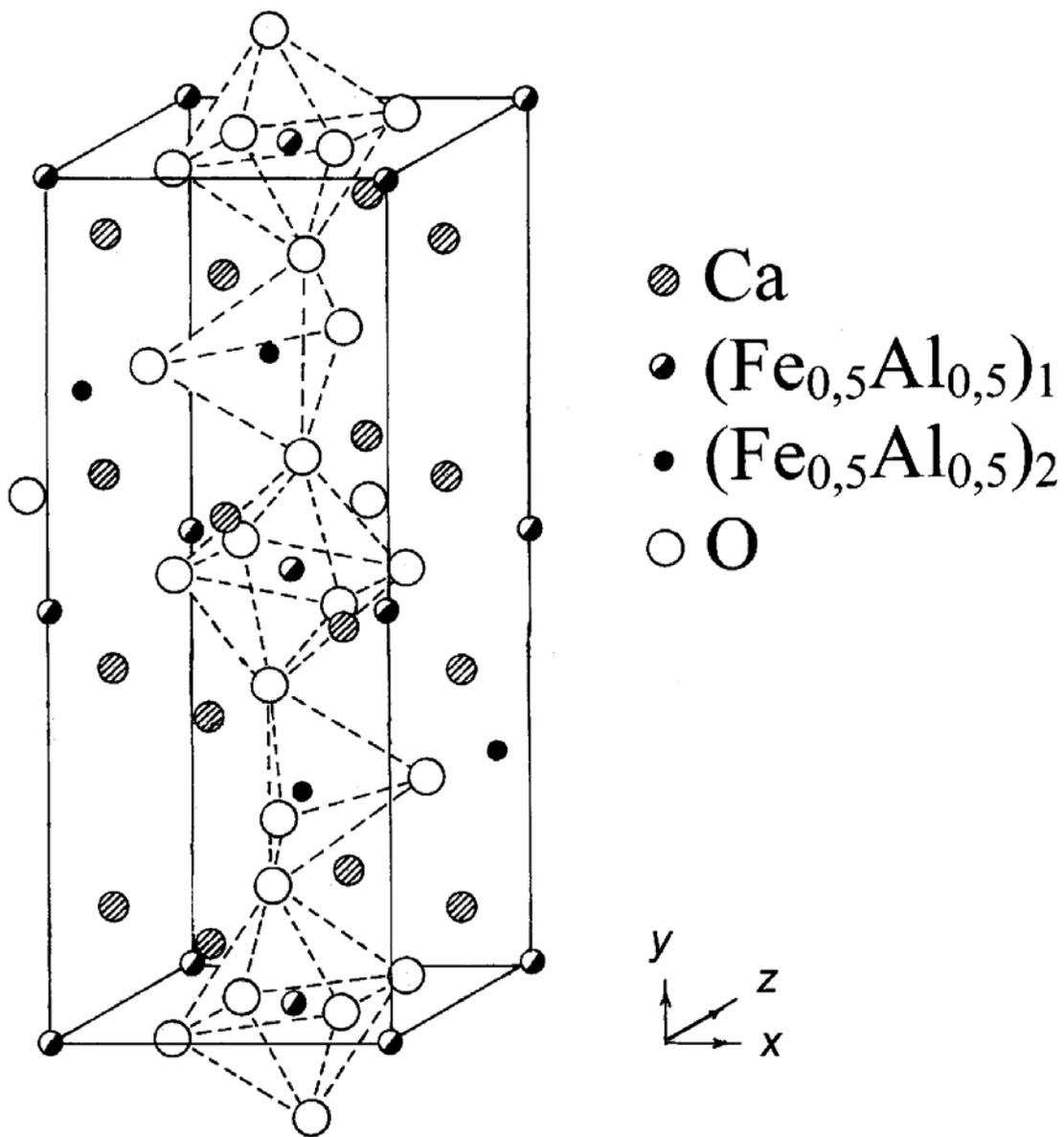
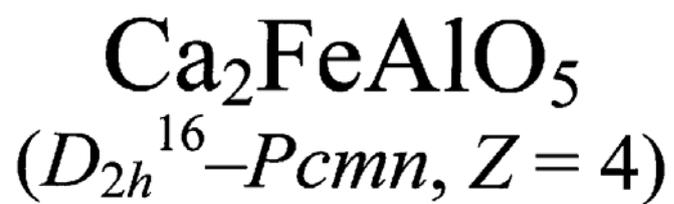


Рис. 1. Структура браунмиллерита Ca<sub>2</sub>(Fe,Al)O<sub>5</sub> [6, 7].  
 Z – число формульных единиц в элементарной ячейке.

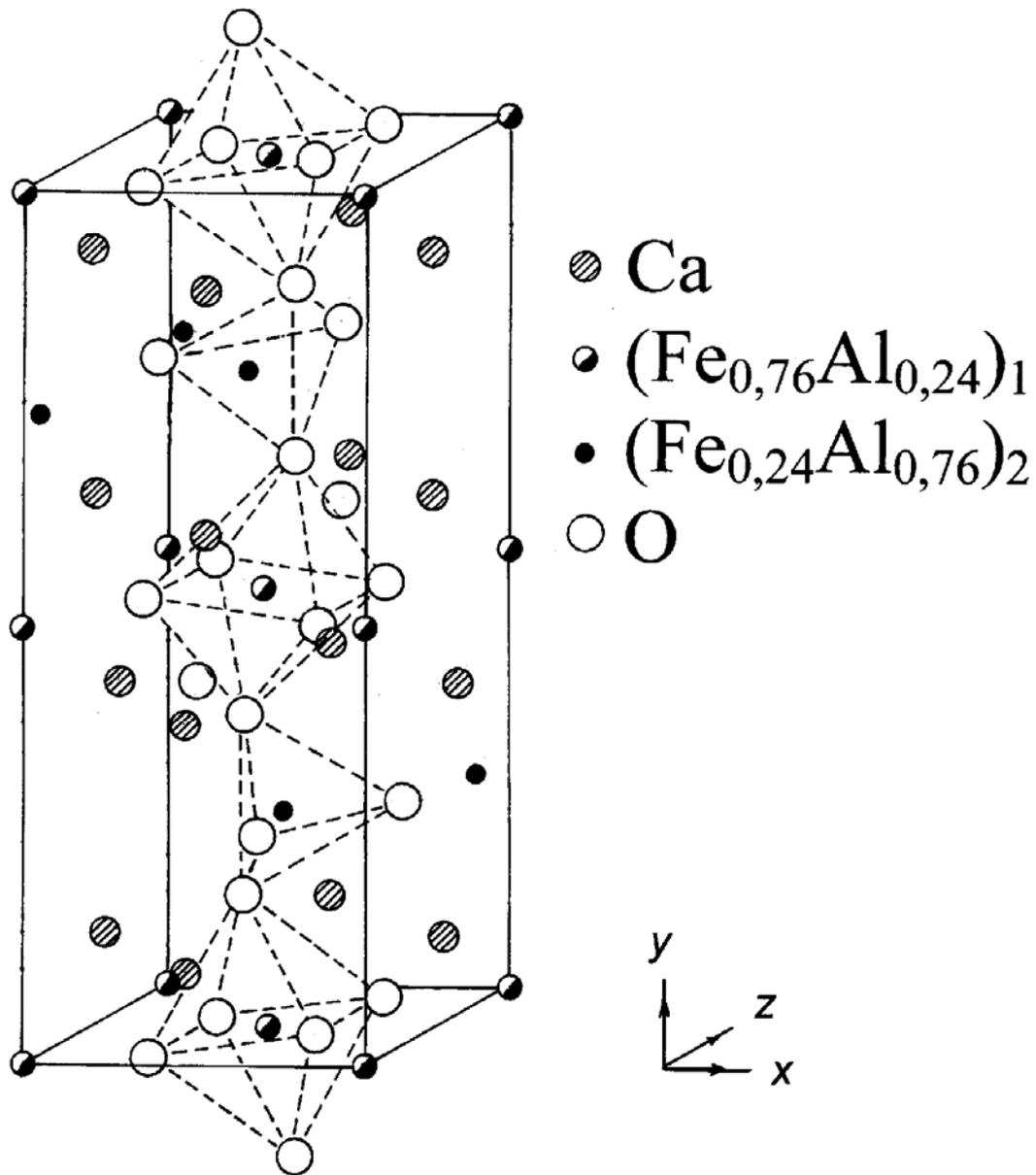
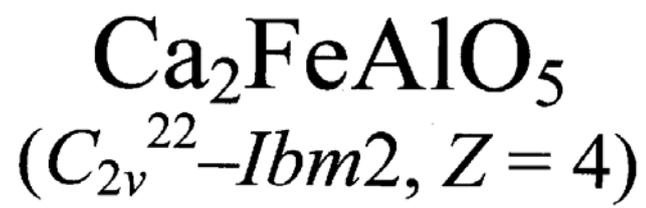


Рис. 2. Структура  $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$  [7, 8].

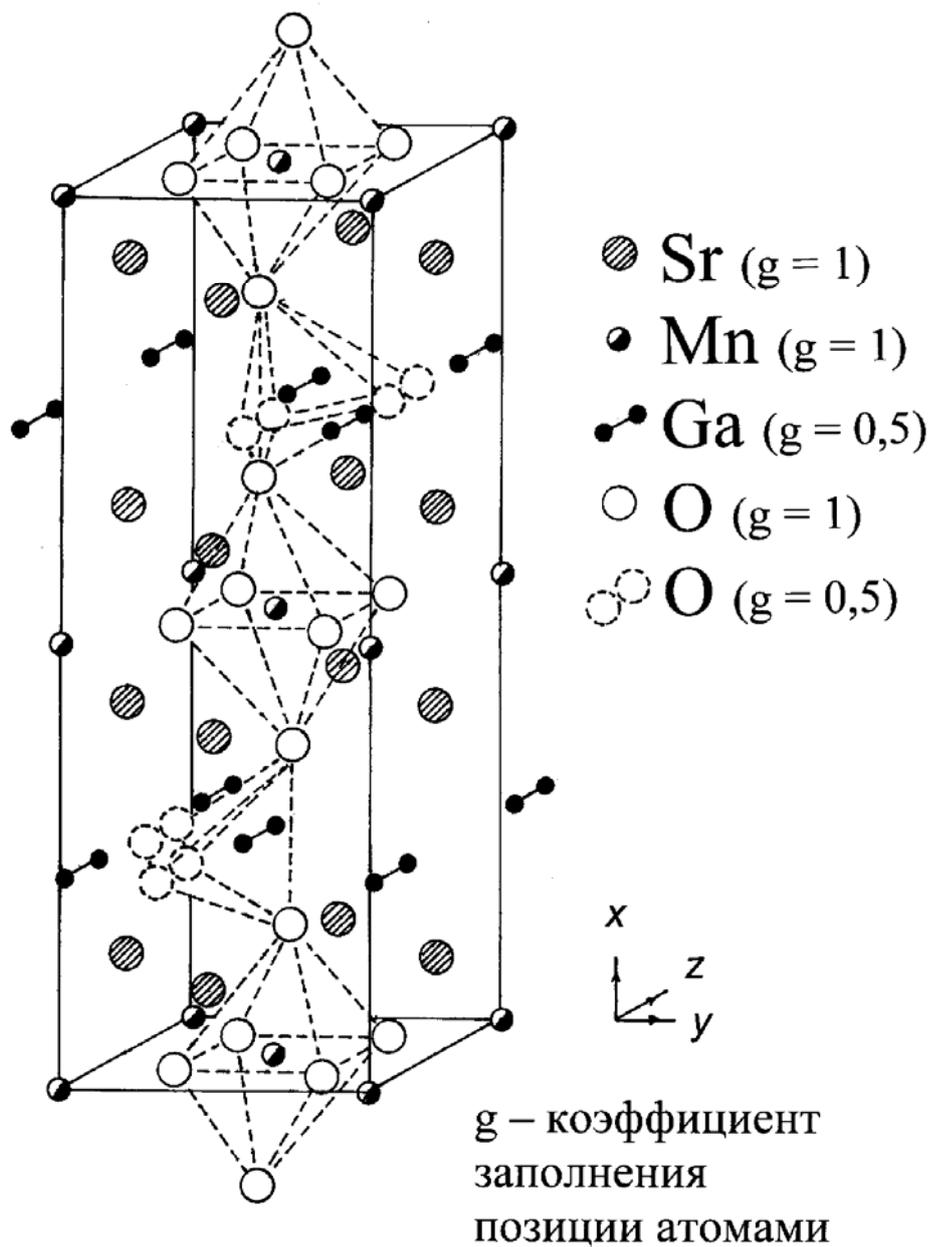
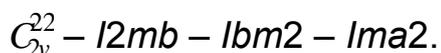


Рис. 3. Структура Sr<sub>2</sub>MnGaO<sub>5</sub> [3].

Пространственные группы этих кристаллов образуют последовательность:



Из геометрической кристаллографии известно, что *вещества относятся к одному и тому же структурному типу только тогда, когда атомы располагаются в точках одних и тех же правильных систем одной и той же пространственной группы и, кроме того, атомы, занимающие точки каждой данной правильной системы, имеют одинаковую координацию* [9, 10].

Следовательно, если в структуре изменилась пространственная группа, то изменился и структурный тип кристалла. Исходя из определения, эти три пространственные группы представляют три структурных типа. Но эти структуры имеют визуальное сходство. И по примеру перовскитоподобных соединений могут быть отнесены к единому семейству. Структурный тип браунмиллерита следует считать с пространственной группой  $D_{2h}^{16}$ , как это было определено для самого минерала. Тогда фазы с пространственными группами  $D_{2h}^{28}$  и  $C_{2v}^{22}$  будут подобными браунмиллериту (браунмиллеритоподобными). Рисунки 1 – 3 подтверждают это подобие.

Известные нам структуры семейства браунмиллерита представлены в таблице 1. Координаты атомов – в таблице 2.

Таблица 1.

## Структуры, родственные типу браунмиллерита

Обозначения: *r* – ромбическая сингония, *m* – моноклинная сингония, НТФ – низкотемпературная фаза. *Z* – число формульных единиц в элементарной ячейке структуры.

Представитель	Примечания	Литература	Пространственная группа	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>Z</i>
Ba <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		[1, 2]	<i>r</i>	16,79	6,08	5,89	4
Ba <sub>2</sub> Tl <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		[11]	<i>Pcmn</i>	6,264	17,258	6,05	4
Ba <sub>2</sub> Tl <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	НТФ	[2]	<i>m</i>	5,836	6,226	17,34 β=91,34°	4
Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		[2]	<i>r</i>	5,41	14,45	5,23	4
Ca <sub>2</sub> Co <sub>1,6</sub> Ga <sub>0,4</sub> O <sub>5</sub>		[12]	<i>Pnma</i>	5,3022	14,884	5,527	4
Ca <sub>2</sub> Fe <sub>0,5</sub> Ga <sub>1,5</sub> O <sub>5</sub>		[13]	<i>Pcmn</i>	5,597	14,654	5,383	4
Ca <sub>2</sub> Fe <sub>1,5</sub> Co <sub>0,5</sub> O <sub>5</sub>		[14]	<i>Pcmn</i>	5,578	14,757	5,361	4
Ca <sub>2</sub> Fe <sub>1,5</sub> Cr <sub>0,5</sub> O <sub>5</sub>		[14]	<i>Pcmn</i>	5,589	14,769	5,417	4
Ca <sub>2</sub> Fe <sub>1,7</sub> Co <sub>0,3</sub> O <sub>5</sub>		[14]	<i>Pcmn</i>	5,59	14,761	5,378	4
Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 963 K*	[15]	<i>Pnma</i>	5,4931	15,038	5,6511	4
Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		[13]	<i>Pcmn</i>	5,599	14,771	5,429	4
Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		[6]	<i>Pcmn</i>	5,64	14,68	5,39	4
Ca <sub>2</sub> FeAlO <sub>5</sub>		[2]	<i>Pcmn</i>	5,567	14,52	5,349	4
Ca <sub>2</sub> FeAlO <sub>5</sub>		[6]	<i>Pcmn</i>	5,58	14,50	5,34	4
Ca <sub>2</sub> FeAlO <sub>5</sub>		[8]	<i>lbm2</i>	5,584	14,60	5,374	4
Ca <sub>2</sub> FeGaO <sub>5</sub>		[13]	<i>Pcmn</i>	5,603	14,69	5,386	4
Ca <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		[2]	<i>r</i>	5,961	14,38	5,72	4
Ca <sub>2</sub> MnAlO <sub>5</sub>	2 K	[1]	<i>l2mb</i>	5,231	14,953	5,463	4
Ca <sub>2</sub> MnAlO <sub>5</sub>	293 K	[2]	<i>r</i>	5,465	14,90	5,244	4
Ca <sub>2</sub> MnGaO <sub>5,045</sub>	293 K	[1]	<i>Pnma</i>	5,268	15,301	5,469	4
Ca <sub>2</sub> MnGaO <sub>5,09</sub>	293 K	[1]	<i>Pnma</i>	5,271	15,267	5,472	4
Ca <sub>2</sub> MnGaO <sub>5,39</sub>	293 K	[1]	<i>Pnma</i>	5,303	14,940	5,428	4
CaLaCuGaO <sub>5</sub>		[2]	<i>Imcm</i>	16,01	5,498	5,330	4
Sr <sub>0,5</sub> Ca <sub>1,5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		[2]	<i>Pmcn</i>	5,622	14,95	5,450	4
Sr <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		[13]	<i>Ima2</i>	6,049	15,84	5,81	4

Представитель	Примечания	Литература	Пространственная группа	a, Å	b, Å	c, Å	Z
$\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{4,97}$	293 К	[1]	<i>I2mb</i> , <i>Imma</i>	5,402	16,130	5,564	4
$\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$		[3]	<i>Ima2</i>	16,197	5,526	5,386	4
$\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$		[3]	<i>Imcm</i>	16,197	5,526	5,386	4
$\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5,01}$	293 К	[1]	<i>I2mb</i> , <i>Imma</i>	5,386	16,197	5,526	4
$\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5,46}$	293 К	[1]	<i>Bmmm</i>	5,367	7,959	5,386	2
$\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5,5}$		[3]	<i>P4/mmm</i>	3,801		7,960	
$\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5,5}$	293 К	[1]	<i>Cmmm</i>	5,383	5,365	7,945	2
$\text{SrCaFe}_2\text{O}_5$		[2]	<i>Pmcn</i>	5,636	15,17	5,476	4
$\text{SrLaCuGaO}_5$		[16]	<i>Ima2</i>	16,51	5,510	5,369	4
$\text{SrLaCuGaO}_5$		[2]	<i>Ima2</i>	16,51	5,520	5,352	4
$\text{SrLaCuGaO}_5$		[17]	<i>Ima2</i>	16,383	5,299	5,328	4
$\text{Sr}_{1,13}\text{La}_{0,87}\text{CuGaO}_5$		[2]	<i>Ima2</i>	16,54	5,515	5,340	4
$\text{SrNdCuGaO}_5$		[16]	<i>Ima2</i>	16,27	5,518	5,338	4
$\text{SrPrCuGaO}_5$		[16]	<i>Ima2</i>	16,336	5,500	5,353	4

\* > 963 К у  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  пространственная группа *Imma*.

Таблица 2

## Координаты атомов в структурах семейства браунмиллерита

Соединение	$\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$	$\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$	$\text{Ca}_2\text{FeGaO}_5$	$\text{Ca}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Ga}_{1,5}\text{O}_5$
Литература	[6, 7]	[6, 7]	[13]	[13]
Простр. гр.	<i>Pcmn</i>	<i>lbm2</i>	<i>Pcmn</i>	<i>Pcmn</i>
<i>a</i> , Å	5,58	5,584	5,603	5,597
<i>b</i> , Å	14,50	14,60	14,691	14,654
<i>c</i> , Å	5,34	5,374	5,386	5,383
Атом	Ca (8 <i>d</i> )	Ca (8 <i>c</i> )	Ca (8 <i>d</i> )	Ca (8 <i>d</i> )
<i>x/a</i>	0,028	0,0273	0,0255	0,0260
<i>y/b</i>	0,112	0,1087	0,1083	0,1081
<i>z/c</i>	0,480	0,4920	0,4839	0,4833
Атом	( $\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ ) <sub>1</sub> (4 <i>a</i> )	( $\text{Fe}_{0,76}\text{Al}_{0,24}$ ) <sub>1</sub> (4 <i>a</i> )	Fe (4 <i>a</i> )	Fe (4 <i>a</i> )
<i>x/a</i>	0	0	0,0	0,0
<i>y/b</i>	0	0	0,0	0,0
<i>z/c</i>	0	0	0,0	0,0
Атом	( $\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ ) <sub>2</sub> (4 <i>c</i> )	( $\text{Fe}_{0,24}\text{Al}_{0,76}$ ) <sub>1</sub> (4 <i>b</i> )	Ga (4 <i>c</i> )	Ga (4 <i>c</i> )
<i>x/a</i>	0,928	0,9283	0,9311	0,9310
<i>y/b</i>	0,250	1/4	0,25	0,25
<i>z/c</i>	0,945	0,9533	0,9501	0,9501
Атом	O <sub>1</sub> (8 <i>d</i> )	O <sub>1</sub> (8 <i>c</i> )	O <sub>1</sub> (8 <i>d</i> )	O <sub>1</sub> (8 <i>d</i> )
<i>x/a</i>	0,250	0,2523	0,241	0,236
<i>y/b</i>	0,985	0,9861	0,985	0,985
<i>z/c</i>	0,250	0,2491	0,259	0,274
Атом	O <sub>2</sub> (8 <i>d</i> )	O <sub>2</sub> (8 <i>c</i> )	O <sub>2</sub> (8 <i>d</i> )	O <sub>2</sub> (8 <i>d</i> )
<i>x/a</i>	0,055	0,0680	0,071	0,069
<i>y/b</i>	0,133	0,1439	0,142	0,142
<i>z/c</i>	0,000	0,0246	0,025	0,018
Атом	O <sub>3</sub> (4 <i>c</i> )	O <sub>3</sub> (8 <i>b</i> )	O <sub>3</sub> (4 <i>c</i> )	O <sub>3</sub> (4 <i>c</i> )
<i>x/a</i>	0,863	0,8607	0,873	0,876
<i>y/b</i>	0,250	1/4	0,25	0,25
<i>z/c</i>	0,607	0,6193	0,605	0,602

Таблица 2 (продолжение)

## Координаты атомов в структурах семейства браунмиллерита

Соединение Литература Простр. гр.	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [18] <i>Pcmn</i>	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [6] <i>Pcmn</i>	Ba <sub>2</sub> Tl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [11] <i>Pcmn</i>	Sr <sub>2</sub> MnGaO <sub>5</sub> [3] <i>lbm2</i>	Sr <sub>2</sub> MnGaO <sub>5</sub> [3] <i>lbm2</i>
<i>a</i> , Å	5,599	5,64	6,264	5,5257	5,5257
<i>b</i> , Å	14,771	14,66	17,258	16,1971	16,1971
<i>c</i> , Å	5,429	5,39	6,05	5,3863	5,3863
Атом	Ca (8 <i>d</i> )	Ca (8 <i>d</i> )	Ba (8 <i>d</i> )	Sr (8 <i>c</i> )	Sr (8 <i>c</i> )
<i>x/a</i>	0,0233	0,028	0,0155	0,012	0,012
<i>y/b</i>	0,1079	0,112	0,1104	0,111	0,111
<i>z/c</i>	0,4806	0,480	0,4844	0,4926	0,4926
Атом	Fe <sub>1</sub> (4 <i>a</i> )	Fe <sub>1</sub> (4 <i>a</i> )	Tl <sub>1</sub> (4 <i>a</i> )	Mn(4 <i>a</i> )	Mn(4 <i>a</i> )
<i>x/a</i>	0	0	0	0	0
<i>y/b</i>	0	0	0	0	0
<i>z/c</i>	0	0	0	0	0
Атом	Fe <sub>2</sub> (4 <i>c</i> )	Fe <sub>2</sub> (4 <i>c</i> )	Tl <sub>2</sub> (4 <i>c</i> )	Ga(4 <i>b</i> )	Ga(4 <i>b</i> )
<i>x/a</i>	0,9338	0,928	0,9447	0,933	0,933
<i>y/b</i>	1/4	0,250	1/4	1/4	1/4
<i>z/c</i>	0,9459	0,945	0,9671	0,036	0,036
Атом	O <sub>1</sub> (8 <i>d</i> )	O <sub>1</sub> (8 <i>d</i> )	O <sub>1</sub> (8 <i>d</i> )	O <sub>1</sub> (8 <i>c</i> )	O <sub>1</sub> (8 <i>c</i> )
<i>x/a</i>	0,2366	0,250	0,230	0,254	0,254
<i>y/b</i>	0,9839	0,985	0,987	0,996	0,996
<i>z/c</i>	0,2632	0,250	0,263	0,250	0,250
Атом	O <sub>2</sub> (8 <i>d</i> )	O <sub>2</sub> (8 <i>d</i> )	O <sub>2</sub> (8 <i>d</i> )	O <sub>2</sub> (8 <i>c</i> )	O <sub>2</sub> (8 <i>c</i> )
<i>x/a</i>	0,0716	0,055	0,070	0,042	0,042
<i>y/b</i>	0,1403	0,133	0,137	0,145	0,145
<i>z/c</i>	0,0234	0,000	0,026	0,002	0,002
Атом	O <sub>3</sub> (4 <i>c</i> )	O <sub>3</sub> (4 <i>c</i> )	O <sub>3</sub> (4 <i>c</i> )	O <sub>3</sub> (4 <i>b</i> )	O <sub>3</sub> (4 <i>b</i> )
<i>x/a</i>	0,8746	0,863	0,883	0,874	0,874
<i>y/b</i>	1/4	0,250	1/4	1/4	1/4
<i>z/c</i>	0,6005	0,607	0,607	0,616	0,616

Таблица 2 (окончание)

Координаты атомов в структурах семейства браунмиллерита

Соединение Литература Простр. гр.	SrLaCuGaO <sub>5</sub> [16] <i>Ibm2</i>	SrNdCuGaO <sub>5</sub> [16] <i>Ibm2</i>	SrPrCuGaO <sub>5</sub> [16] <i>Ibm2</i>	Sr <sub>2</sub> MnGaO <sub>6</sub> [3] <i>Imcm</i>
<i>a</i> , Å	5,510	5,518	5,5002	16,1966
<i>b</i> , Å	16,51	16,27	16,3358	5,5257
<i>c</i> , Å	5,369	5,338	5,3534	5,3864
Атом	Sr/La (8 <i>c</i> )	Sr/Nd (8 <i>c</i> )	Sr/Pr (8 <i>c</i> )	Sr (8 <i>h</i> )
<i>x/a</i>	0,016	0,0180	0,014	0,1112
<i>y/b</i>	0.107	0.1068	0.1073	0,1116
<i>z/c</i>	1/2	0,5	0,5	0,5
Атом	Cu(4 <i>a</i> )	Cu(4 <i>a</i> )	Cu(4 <i>a</i> )	Mn (4 <i>a</i> )
<i>x/a</i>	0	0,0	0,0	0
<i>y/b</i>	0	0,0	0,0	0
<i>z/c</i>	0	0,002	0,01	0
Атом	Ga(4 <i>b</i> )	Ga(4 <i>b</i> )	Ga(4 <i>b</i> )	Ga (8 <i>i</i> ) <i>g</i> = 0,5
<i>x/a</i>	0,935	0,932	0,94	0,25
<i>y/b</i>	1/4	0,25	0,25	0,0675
<i>z/c</i>	0,962	0,97	0,972	0,0423
Атом	O <sub>1</sub> (8 <i>c</i> )	O <sub>1</sub> (8 <i>c</i> )	O <sub>1</sub> (8 <i>c</i> )	O <sub>1</sub> (8 <i>g</i> )
<i>x/a</i>	0,25	0.25	0.23	0,0040
<i>y/b</i>	0,01	0,003	0,006	0,25
<i>z/c</i>	0,25	0,25	0,23	0,25
Атом	O <sub>2</sub> (8 <i>c</i> )	O <sub>2</sub> (8 <i>c</i> )	O <sub>2</sub> (8 <i>c</i> )	O <sub>2</sub> (8 <i>h</i> )
<i>x/a</i>	0,063	0,07	0,064	0,1455
<i>y/b</i>	0,146	0,146	0,151	-0,0428
<i>z/c</i>	0,01	0,01	0,03	0
Атом	O <sub>3</sub> (4 <i>b</i> )	O <sub>3</sub> (4 <i>b</i> )	O <sub>3</sub> (4 <i>b</i> )	O <sub>3</sub> (8 <i>i</i> ) <i>g</i> = 0,5
<i>x/a</i>	0,859	0,863	0,87	0,25
<i>y/b</i>	0,25	0,25	0,25	0,3760
<i>z/c</i>	0,519	0,63	0,63	0,8869

Относительные значения координат для фаз *Pcmn* и *Ibm2* близки независимо от симметрии решётки.

Если рассматривать структуру браунмиллерита, как производную от перовскита, то она должна получиться при недостатке анионов в последней. Но в стехиометрическом составе браунмиллеритов суммы зарядов катионов и анионов сбалансированы. Все точки пространственной группы  $Pcmn$  ( $8d$ ,  $4a$ ,  $4c$ ) заняты атомами полностью, пустых позиций нет. Так, что анионных вакансий, как таковых, в структуре типа браунмиллерита нет. *Вакансии это незанятые атомами узлы кристаллической решётки* [10, 19]. В структуре браунмиллерита в тетраэдрическом слое есть пустоты, но это не вакансии. Анионные вакансии могут появляться, если число анионов в химической формуле соединения меньше пяти. Дополнительные же анионы в составе обязаны увеличению валентности катионов. Анионные вакансии в родственных многослойных структурах, вносятся пакетами типа В (см. далее) или появляются при отклонении состава от стехиометрического.

Координационная формула браунмиллерита  $A_2^{VIII+I}B^VI C^IV O_5$  (в верхних индексах координационные числа). Катион В находится в октаэдре, катион С – в тетраэдре. Октаэдры с тетраэдрами соединены через вершины. В  $Ca_2FeAlO_5$  ( $Pcmn$ ,  $Z = 4$ ) [6, 7], рис. 1, в октаэдрической позиции находятся  $Fe_{0,5}Al_{0,5}$  и такой же состав  $Fe_{0,5}Al_{0,5}$  – в тетраэдрической позиции. По данным других авторов [7, 8] в таком же кристалле (рис. 2) в октаэдрической позиции – состав  $Fe_{0,76}Al_{0,24}$ , в тетраэдрической –  $Fe_{0,24}Al_{0,76}$ . Пространственная группа структуры –  $Ibm2$ ,  $Z = 4$ .

При пространственной группе  $Imcm$  ( $= Imma$ ) для  $Sr_2MnGaO_5$  [6261] даётся удвоенное число близко расположенных позиций для атомов Ga и O(3) (см. табл. 2). Такая ситуация встречается в слоистых перовскитоподобных структурах [20, 21]. Это значит, что либо структура определена не точно, либо эти атомы в кристаллической решётке реориентируются, В такой структуре возможна низкотемпературная фаза с полным упорядочением атомов. Косвенным подтверждением этому может служить наличие моноклинной фазы в  $Ba_2Ti_2O_5$  [2] (см. табл. 1).

При исследовании браунмиллеритов  $Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$  [22] пространственная группа фаз менялась при изменении составов. При  $x = 0$  она была  $Pnma$ ,  $Z = 4$ . При  $x = 0,56$  –  $I2mb$ . Объясняется это уменьшением размера  $Al^{3+}$  по отношению к  $Fe^{3+}$ . Замещение  $Fe^{3+}$  на

$\text{Al}^{3+}$  уменьшает температуру перехода на  $15\text{ }^\circ\text{C}$  с  $0,1\text{ Al}^{3+}$  до  $623\text{ }^\circ\text{C}$  при  $x = 0,65$  [22]. Кроме того в чистом  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  при  $724\text{ }^\circ\text{C}$  обнаружен фазовый переход в объёмно центрированную структуру.

В работе [15] исследовались кристаллы  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , выращенные из расплава при  $1100\text{ K}$ . При комнатной температуре пространственная группа их –  $Pnma$ , выше  $963\text{ K}$  –  $Imma$ . При  $1100\text{ K}$  обнаружена новая несоразмерно модулированная фаза ( $Imma$ ).

Приведённые данные показывают, что изменением состава можно получить разные фазы или реализовать структурные переходы.

### 3. Прогноз новых кристаллов

#### 3.1. Однослойные структуры

Из табл. 1 видно: позиции А в структурах заняты в основном двумя катионами:  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ , реже –  $\text{Ba}^{2+}$ . В позициях В и С представлены катионы средней величины с ионными радиусами по системе Шеннона [23] от  $0,39$  до  $0,80\text{ \AA}$ . Взаимные размеры ионов В и С в каждом конкретном составе должны быть такими, чтобы они хорошо себя «чувствовали» как в октаэдрическом, так и в тетраэдрическом кислородном окружении. Ситуация подобна шпинельным структурам.

Поэтому одним из признаков, для определения вероятных катионов В и С в новых браунмиллеритах, можно считать способность атомов средней величины к образованию шпинелей. Даже некоторые окислы:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , использовавшиеся для синтеза браунмиллеритов, способны образовывать шпинельные фазы. Ряд полупрозрачных окислов, в том числе и перечисленные выше, имеют октаэдрические структурные фазы типа корунда. Более крупные катионы ( $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$ ), участвующие в образовании браунмиллеритов, в полупрозрачных окислах имеют структуры типа  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Если использовать эти «наследственные» признаки, то можно ожидать получение новых браунмиллеритов с участием некоторых редкоземельных элементов.

Итак, позиции VI и IV в структурах заняты комбинацией трёхвалентных атомов. А могут ли эти позиции быть заняты атомами с разной валентностью?

При образовании кристаллической решётки браунмиллерита из кубической структуры типа перовскита (представим себе такое) часть октаэдров превращается в тетраэдры. В идеальной кислородной октаэдрической кубической упаковке расстояние между центрами соседних октаэдров, соединённых вершинами, равно:

$l_{B-B} = 2 \times 0,414R_X = 1,159 \text{ \AA}$  (ионный радиус кислорода ( $R_X$ ) равен  $1,40 \text{ \AA}$  [23]). После образования тетраэдра оно сокращается:

$l_{B-B} = (0,414 + 0,225)R_X = 0,895 \text{ \AA}$ . Таким образом, при реконструкции структуры расстояние между катионами соседних полиэдров (октаэдра и тетраэдра) может сократиться на 22,7 %. И это сокращённое расстояние может оказаться препятствием для образования структур типа браунмиллерита в составах с высокозарядными комбинациями катионов. Так как в этом случае сильно возрастёт отталкивание между катионами соседних полиэдров.

Предполагаемая область образования структур семейства браунмиллерита представлена в табл. 3 для составов с  $A = Ca$  и  $Sr$ . В строках расположены катионы, образующие октаэдры, в столбцах – образующие тетраэдры. На пересечении строки и столбца – состав известного или прогнозируемого соединения. Границы областей проведены, в первую очередь, с учётом составов известных браунмиллеритов. Исключены: строки с  $Ga^{3+}$ , он образует тетраэдры, и столбцы с  $Cu^{3+}$ , для меди не характерна тетраэдрическая кислородная координация. Для неё присущи либо квадрат, либо тетрагональная призма. Некоторые составы в пределах выделенной области отмечены, как маловероятные для образования браунмиллеритов. Основанием для этого послужили примеры структур соединений  $Sr_2Cu_2O_5$  [24],  $Sr_2Ni_2O_5$  [25],  $Sr_2Mn_2O_5$  [2].

В структуре  $Sr_2Cu_2O_5$  ( $Pbam$ ,  $Z = 2$  [24]) и  $Sr_2Mn_2O_5$  [2] для образования плотноупакованной октаэдрической структуры не хватило анионов. Структуры содержат пустоты (но не анионные вакансии). Координационное число стронция равно десяти, медь реализует два варианта пятикратного кислородного окружения. В этих структурах медь как бы поделила (усреднила) октаэдр с тетраэдром и окружение её получилось пятикратным.

Таблица 3

## Предполагаемые области образования браунмиллеритов

Обозначения:

 Соединения синтезированы

 Вероятная область образования новых соединений

 Браунмиллериты маловероятны

Значения радиусов по Шеннону [953], значения, отмеченные звёздочкой, получены интерполяцией.

Составы с  $A = Ca$ 

$B^{VI} \downarrow$	$R_B(\text{Å}) \downarrow$												
Tl	0,885												
In	0,80												
Ti	0,67												
Mn	0,645	+						+			+		
Fe	0,645	+					+				+		
V	0,640												
Cr	0,615												
Co	0,61												
Ni	0,60												
Cu	0,54												+
Al	0,535	+											
	$B^{IV} \rightarrow$	0,39	0,45*	0,46*	0,46*	0,49*	0,49	0,50*	0,52	0,47	0,62	0,75	
	$R_B(\text{Å}) \rightarrow$	Al	Ni	Co	Cr	V	Fe	Mn	Ti	Ga	In	Tl	

Таблица 3 (окончание)

Составы с A = Sr

$B^{VI} \downarrow$	$R_B(\text{Å}) \downarrow$											
Tl	0,885											
In	0,80										+	
Ti	0,67											
Mn	0,645									+		
Fe	0,645						+					
V	0,640											
Cr	0,615											
Co	0,61											
Ni	0,60											
Cu	0,54										+	
Al	0,535											
	$B^{IV} \rightarrow$	0,39	0,45*	0,46*	0,46*	0,49*	0,49	0,50*	0,52*	0,47	0,62	0,75
	$R_B(\text{Å}) \rightarrow$	Al	Ni	Co	Cr	V	Fe	Mn	Ti	Ga	In	Tl

Из табл. 3 видно, что число вероятных составов для синтеза новых браунмиллеритов с A = Ca, Sr порядка сотни. Новых соединений с марганцем, как наиболее востребованных, можно ожидать в 10 – 12 составах. Поскольку известны браунмиллериты с барием:  $Ba_2Ti_2O_5$  и  $Ba_2In_2O_5$ , то вероятен синтез и других, «соседних» по составам соединений, например  $Ba_2TlInO_5$ .

### 3.1. Многослойные структуры

Рассмотренные составы соединений со структурой типа браунмиллерита являются первыми представителями ряда слоистых структур. Возможны соединения более сложных составов, содержащие в перовскитоподобном пакете несколько октаэдрических слоёв.

Прежде чем рассматривать следующие составы уточним некоторые элементы терминологии.

При анализе перовскитоподобных слоистых структур (СЛПС) используется понятие «прафаза» и элементарные ячейки структур принято подразделять на пакеты и блоки [20, 21]. Понятие «прафаза» у исследователей имеет разное толкование. Мы следуем определению прафазы из энциклопедического словаря по физике твёрдого тела [19].

*“Прафаза – воображаемая фаза симметричной структуры, из которой с помощью небольших смещений атомов может быть получена данная структура кристалла».*

Понятие «прафаза» во многих СЛПС совпадает с реальной наиболее симметричной структурой  $G_0$ , присущей кристаллам рассматриваемых семейств.

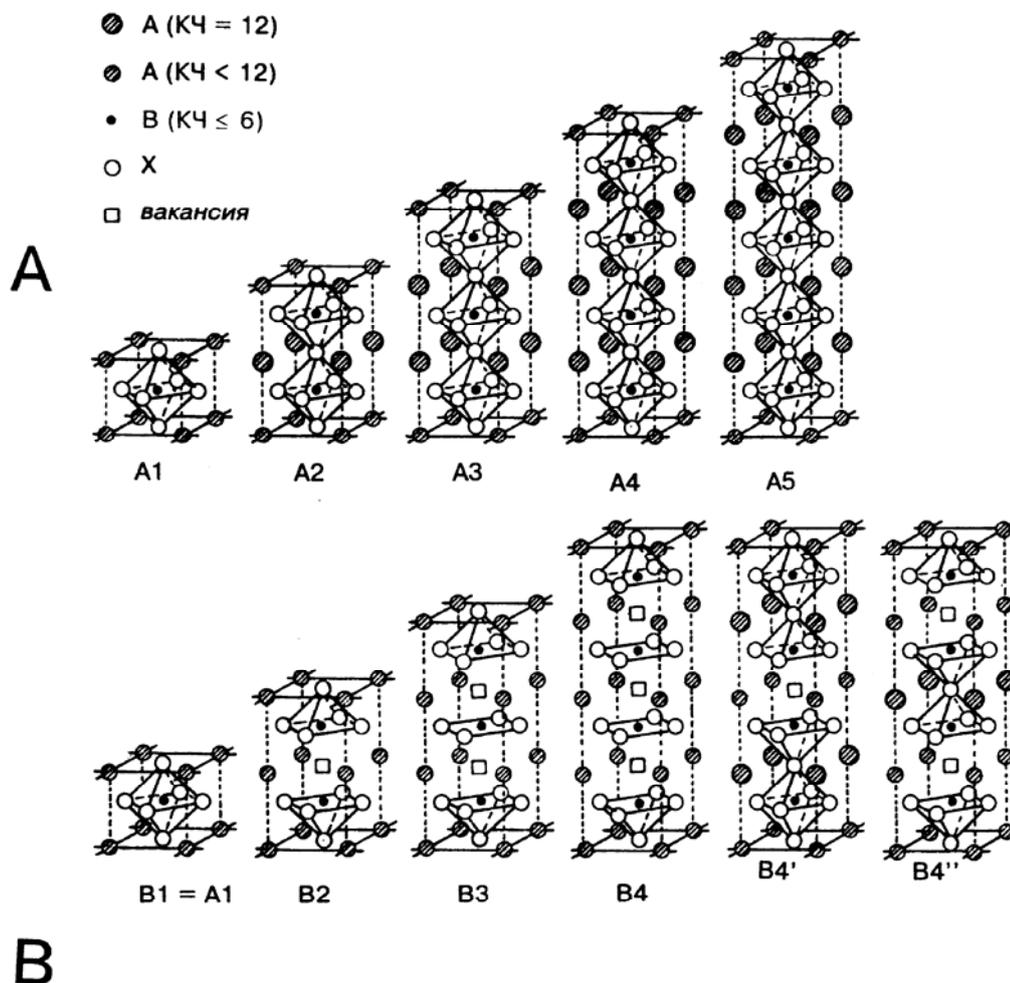


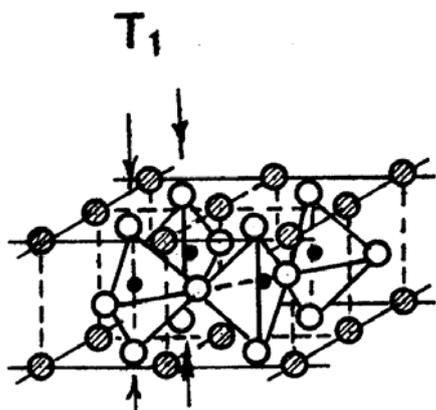
Рис. 4. Пакеты A и часть пакетов B.

Пакет – это элемент слоистой структуры, унаследованный от перовскита и содержащий максимальное число слоёв анионных октаэдров или их остатков, связанных вершинами. При заполнении вакансий атомами его мысленно можно достроить до  $n$  слоёв струк-

туры типа перовскита. Таких пакетов известно четыре ряда [21], два из них представлены на рис. 4.

Пакеты В отличаются от пакетов типа А наличием анионных вакансий.

Блоки – промежуточные слои между двумя пакетами. В ряде случаев известные блоки можно рассматривать элементами других структурных типов, а иногда, как в случае браунмиллерита, результатом вырождения перовскитной ячейки (рис. 5).




---

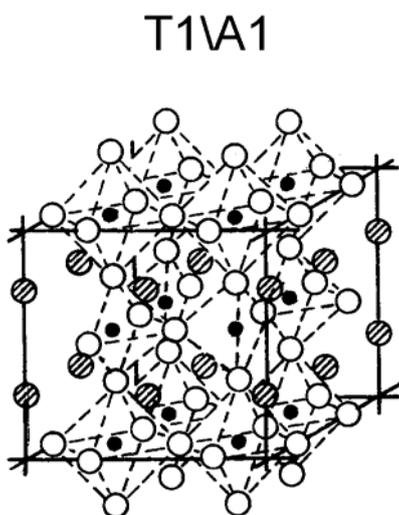
Рис. 5. Блок Т1, который можно считать результатом вырождения кубической структуры типа перовскита [20].

---

Поэтому прафазой структуры браунмиллерита следует считать комбинацию пакета А1 с блоком Т1 (рис. 6). И фазу с пространственной группой  $Pcmm$  – прототипом структуры. Все остальные подобные фазы можно считать производными от этой структуры.

Известные нам соединения из этой серии приведены в табл. 4 и на рис. 7 и 8. Они представляют собой результат реализации пра-

фазы Т1/В2, последнее соединение в табл. 4 представляет вариант Т1/В4. А если синтезированы соединения СЛПС с пакетами В2 и В4, то новые кристаллы возможны (по меньшей мере) и с пакетами В3.




---

Рис. 6. Прафаза структуры типа браунмиллерита.

---

По строению граничных плоскостей блок Т1 согласуется с пакетами типов А и типов В. Известно несколько пакетов типа А и более десяти пакетов типа В [21] с числом перовскитоподобных слоёв от одного до шести, с разными вариантами расположения анионных

вакансий. И с упаковочной позиции, при совпадении расстояний между атомами на граничных плоскостях пакетов А, В и блоков Т1 возможно образование новых структур. Исходя из общей химической формулы соединений  $A_{n+1}B_nV'O_{3n+2}$  можно представить формулы слоистых аналогов.

Таблица 4.

Структуры, родственные типу браунмиллерита, с пакетами типа В

Представитель	Примечания	Литерат.	Пространственная группа	a, Å	b, Å	c, Å	Z
$Ca_{2,2}La_{0,8}Cu_2GaO_7$	$n = 2$	[2]	<i>Ima2</i>	22,31	5,477	5,373	4
$Sr_2(Y_{0,8}Ca_{0,2})Cu_2GaO_7$	$n = 2$	[26]	<i>Ima2</i>	22,813	5,474	5,384	4
$Sr_2CeCu_2GaO_7$	$n = 2$	[26]	<i>Ima2</i>	22,968	5,5451	5,4400	4
$Sr_2DyCu_2GaO_7$	$n = 2$	[26]	<i>Ima2</i>	22,807	5,4865	5,4012	4
$Sr_2ErCu_2GaO_7$	$n = 2$	[26]	<i>Ima2</i>	22,802	5,4701	5,3804	4
$Sr_2EuCu_2GaO_7$	$n = 2$	[26]	<i>Ima2</i>	22,839	5,5188	5,4208	4
$Sr_2GdCu_2GaO_7$	$n = 2$	[26]	<i>Ima2</i>	22,825	5,5121	5,4167	4
$Sr_2HoCu_2GaO_7$	$n = 2$	[26]	<i>Ima2</i>	22,818	5,4738	5,3906	4
$Sr_2YCu_2CoO_7$	$n = 2$	[16]	<i>Ima2</i>	22,790	5,4515	5,4097	4
$Sr_2LaCu_2GaO_7$	$n = 2$	[2]	<i>Ima2</i>	23,12	5,558	5,459	4
$Sr_2LaCu_2GaO_7$	$n = 2$	[26]	<i>Ima2</i>	23,160	5,5706	5,4782	4
$Sr_2NdCu_2GaO_7$	$n = 2$	[26]	<i>Ima2</i>	22,904	5,5403	5,4403	4
$Sr_2PrCu_2GaO_7$	$n = 2$	[26]	<i>Ima2</i>	22,955	5,5498	5,4481	4
$Sr_2SmCu_2GaO_7$	$n = 2$	[26]	<i>Ima2</i>	22,850	5,5192	5,4245	4
$Sr_2TbCu_2GaO_7$	$n = 2$	[26]	<i>Ima2</i>	22,827	5,4975	5,4057	4
$Sr_2TmCu_2GaO_7$	$n = 2$	[26]	<i>Ima2</i>	22,806	5,4911	5,4035	4
$Sr_2YbCu_2GaO_7$	$n = 2$	[26]	<i>Ima2</i>	22,797	5,4606	5,3759	4
$Sr_2YCu_2GaO_7$	$n = 2$	[27]	<i>Ima2</i>	22,8083	5,4810	5,3933	4
$Sr_2YCu_2GaO_7$	$n = 2$	[26]	<i>Ima2</i>	22,815	5,4800	5,3928	4
$Sr_2Ca_3Cu_4GaO_y$ , $y = 10,8 \div 11,5$ .	$n = 4$	[28]	<i>Ic2m</i>	5,417	5,462	35,78	

В структурах содержатся анионные вакансии, которые внесены пакетами типов В. Все соединения, представленные в табл. 4, содержат медь. Это определялось поиском новых высокотемператур-

ных сверхпроводников и способностью меди к пятикратному кислородному окружению. Число новых соединений этого типа можно увеличить, заменив катионы в тетраэдрах структур (Ga, Co) на Al, Fe, Mn.

## $\text{Sr}_2\text{LaCu}_2\text{GaO}_7$ ( $Ima2$ , $Z = 4$ )

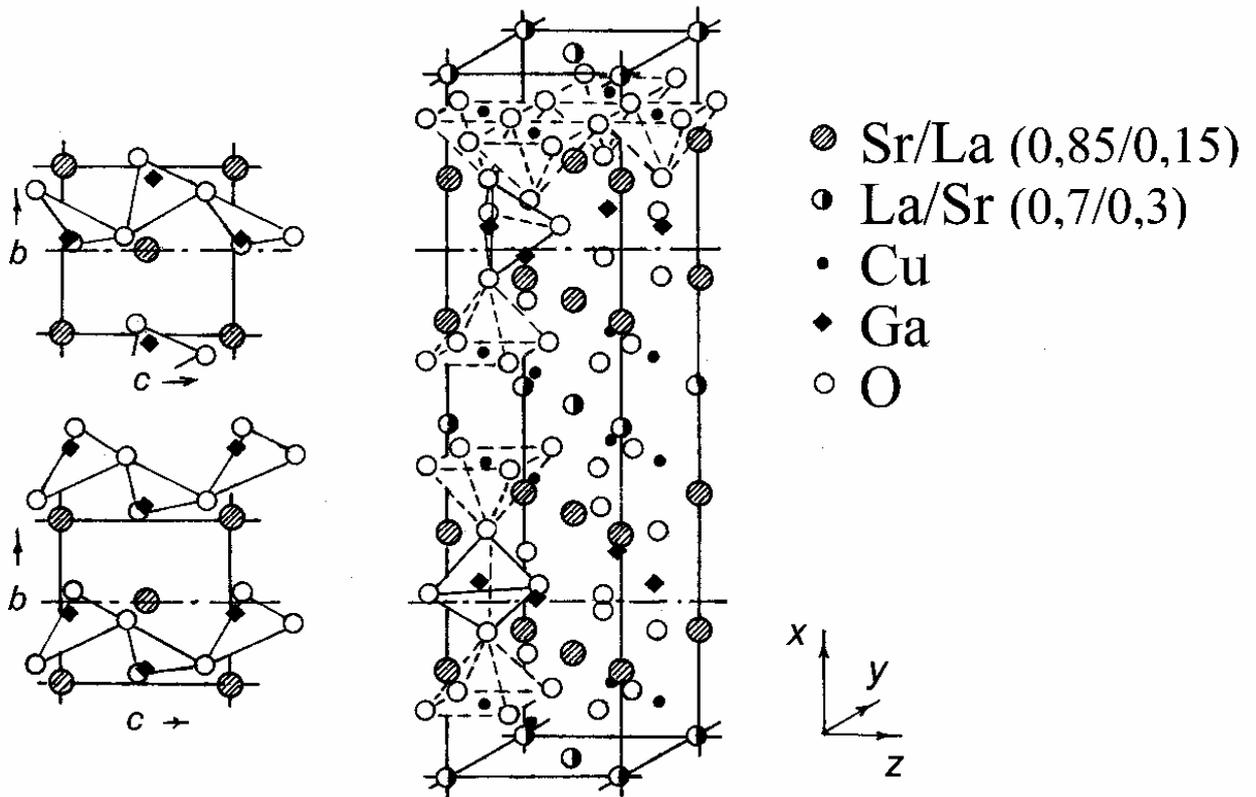


Рис. 7. Структура  $\text{Sr}_2\text{LaCu}_2\text{GaO}_7$ [26].

# $\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{CoO}_7$ ( $Ima2$ , $Z = 4$ )

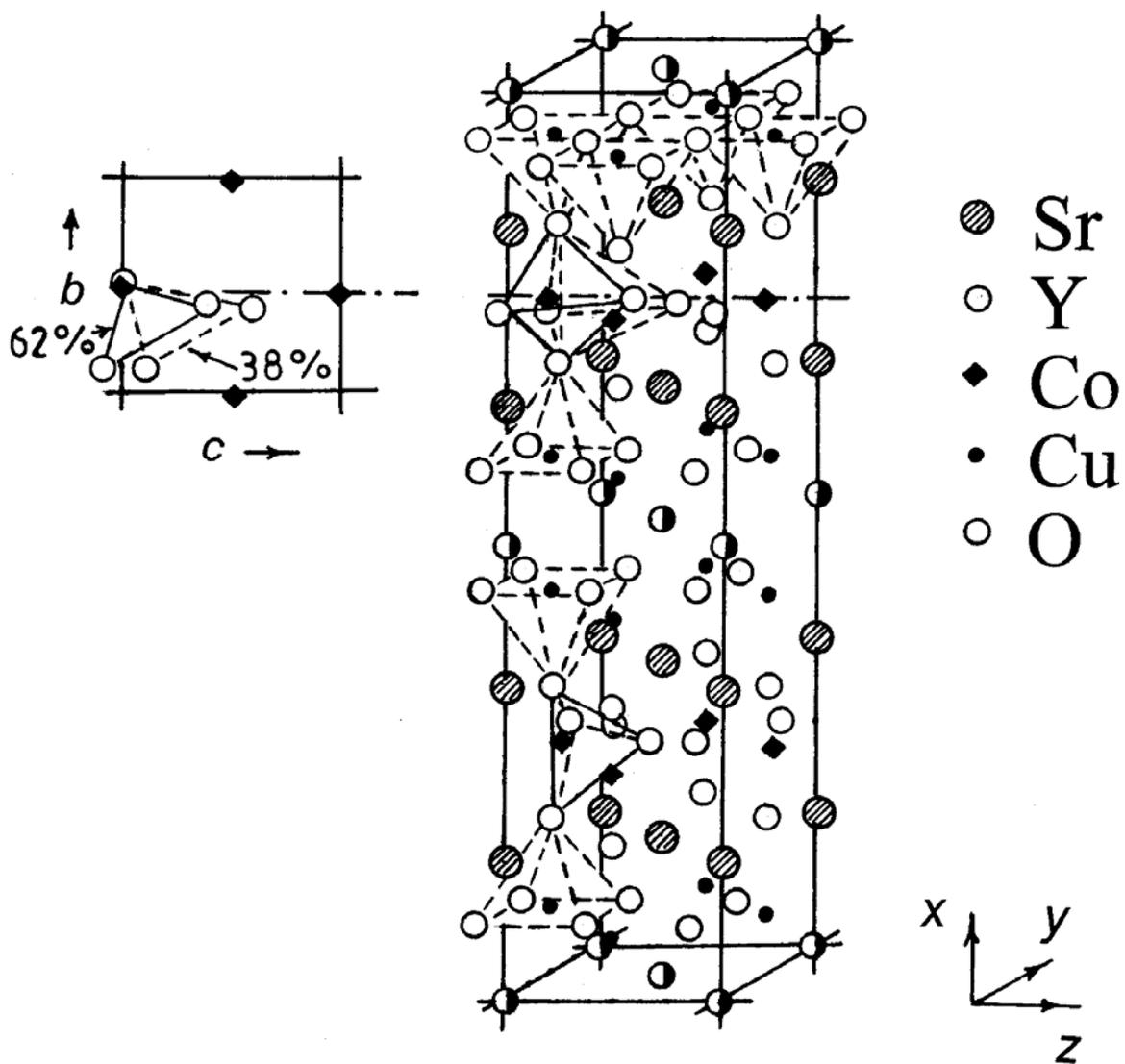


Рис. 8. Структура  $\text{Sr}_2\text{LaCu}_2\text{CoO}_7$  [27].

Таблица 5

## Координаты атомов в структурах с пакетами типа В

Соединение Литература Простр. гр.	$\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{CoO}_7$ [27] <i>Ima2</i>	$\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{GaO}_7$ [27] <i>Ima2</i>	$\text{Sr}_2\text{LaCu}_2\text{GaO}_7$ [26] <i>Ima2</i>	$\text{Sr}_2\text{HoCu}_2(\text{AlGa})\text{O}_7$ [26] <i>Ima2</i>
<i>a</i> , Å	22,7900	22,8083	23,1425	22,696
<i>b</i> , Å	5,4515	5,4810	5,5662	5,484
<i>c</i> , Å	5,4097	5,3933	5,4648	5,385
Атом	Sr (8c)	Sr (8c)	(Sr/La) <sub>1</sub> (8c) g = (0,85/0,15)	Sr (8c)
<i>x/a</i>	0,34827	0,34886	0,1510	0,8491
<i>y/b</i>	0,0061	0,0155	– 0,0141	0,0167
<i>z/c</i>	– 0,010	0,002	– 0,0015	0,085
Атом g =	Y (4a)	Y (4a)	(La/Sr) <sub>2</sub> (4a) g = 0,70/0,30	Ho (4a) g = 1,00
<i>x/a</i>	0	0	0	0
<i>y/b</i>	0	0	0	0
<i>z/c</i>	0	0	0	0
Атом	Cu (8c)	Cu (8c)	Cu (8c)	Cu (8c)
<i>x/a</i>	0,42710	0,42589	0,0779	0,9265
<i>y/b</i>	0,0011	– 0,0003	0,4992	0,5008
<i>z/c</i>	0,499	0,501	– 0,0035	0,997
Атом	Co (4b)	Ga (4b)	Ga (4b)	Ga/Al (4b) g = 0,78/0,28
<i>x/a</i>	1/4	1/4	1/4	1/4
<i>y/b</i>	0,560	0,5699	0,4285	0,5710
<i>z/c</i>	0	0,038	0,0370	– 0,0426
Атом	O <sub>1(1a)</sub> (4b) g = 0,62	O <sub>1(1a)</sub> (4b) g = 0,87	O <sub>4</sub> (4b) g = 1,00	O <sub>4</sub> (4b) g = 1,00
<i>x/a</i>	1/4	1/4	1/4	1/4
<i>y/b</i>	0,612	0,6102	0,3752	0,872
<i>z/c</i>	0,397	0,396	0,3820	0,105
Атом	O <sub>1(1b)</sub> (4b) g = 0,38	O <sub>1(1b)</sub> (4b) g = 0,13		
<i>x/a</i>	1/4	1/4		
<i>y/b</i>	0,612	0,6102		
<i>z/c</i>	0,603	0,604		

Таблица 5 (окончание)

Соединение Литература Простр. гр.	$\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{CoO}_7$ [27] <i>Ima2</i>	$\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{GaO}_7$ [27] <i>Ima2</i>	$\text{Sr}_2\text{LaCu}_2\text{GaO}_7$ [26] <i>Ima2</i>	$\text{Sr}_2\text{HoCu}_2(\text{AlGa})\text{O}_7$ [26] <i>Ima2</i>
Атом	$\text{O}_2$ (8с)	$\text{O}_2$ (8с)	$\text{O}_1$ (8с)	$\text{O}_1$ (8с)
<i>x/a</i>	0,4346	0,4344	0,0735	0,9362
<i>y/b</i>	0,756	0,756	0,2478	0,762
<i>z/c</i>	0,249	0,250	0,2463	0,760
Атом	$\text{O}_3$ (8с)	$\text{O}_3$ (8с)	$\text{O}_2$ (8с)	$\text{O}_2$ (8с)
<i>x/a</i>	0,4373	0,438	0,0700	0,9366
<i>y/b</i>	0,252	0,247	0,7513	0,263
<i>z/c</i>	0,748	0,753	0,7492	0,244
Атом	$\text{O}_4$ (8с)	$\text{O}_4$ (8с)	$\text{O}_3$ (8с)	$\text{O}_3$ (8с)
<i>x/a</i>	0,3247	0,3232	0,1782	0,8227
<i>y/b</i>	0,4718	0,4569	0,5490	0,450
<i>z/c</i>	0,979	0,985	0,9690	0,011

#### 4. Заключение

Результаты анализа показывают, что число кристаллов семейства браунмиллерита можно увеличить в несколько раз. Можно синтезировать порядка сотни новых однослойных соединений с  $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ , в том числе 10 – 12 с марганцем, как наиболее востребованных и некоторых соединений с барием. Возможен синтез родственных соединений с многослойными структурами. Мы не приводим здесь перечень возможных составов многослойных структур, родственных браунмиллеритам. Но пример результатов синтеза соединений с многослойными перовскитоподобными структурами (см. [20, 21]) вселяет уверенность в том, что их можно получить большое количество. И результат в этом деле в первую очередь зависит от интереса к этим кристаллам и от желания технологов удовлетворить этот интерес. Мы старались в этом Вам помочь.

## 5. Список литературы

1. **Абакумов А.М., Розова М.Г., Антипов Е.В.** Сложные оксиды марганца со структурой браунмиллерита: синтез, кристаллохимия и свойства. // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 9. С. 917–931.
2. **ICDD PDF-2.** Database International Centre of Diffraction Data. Powder Diffraction File (1–47). 1997.
3. **Pomjakushin V.Yu., Balagurov A.M., Elzhov T.V. et al.** Atomic and magnetic structures, disorder effects, and unconventional superexchange interactions in  $A_2MnGaO_{5+\delta}$  ( $A = Sr, Ca$ ) oxides of layered brownmillerite-type structure. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 184412 (13).
4. **Wight A.J., Palmer H.M., Anderson P.A., Greaves C.** // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. P. 978.
5. **Battle P.D., Bell A.M., Blundell S.J. et al.** // J. Solid State Chem., 2002. V. 167. P. 188.
6. **Bertaut E.F., Blum P., Sagnieres A.** Structure de ferrite bicristalline et de la brownmillerite. // Acta Cryst. 1959. V. 12, № 2. P. 149–159.
7. **ICSD/Retrieve 2.01**, by Dr. Michael Berndt. 1990–97. Jun 14. 1997.
8. **Colville A.A., Geller S.** The crystal structure of brownmillerite,  $Ca_2FeAlO_5$ . // Acta Cryst. 1971. V. B24, № 12. P. 2311–2315.
9. **Пирсон У.Б.** Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. 1977. пер. с англ. М.: «Мир», Часть 1. 419 с; часть 2. 471 с.
10. **Современная кристаллография** (в четырёх томах). Том 2. Структура кристаллов. / Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. М.: «Наука». 1979.-360 с.
11. **Schenck R., Müller-Buschbaum Hk.** Darstellung und Kristallstruktur von  $Ba_2Ti_2O_5$ . // Z. anorg. allg. Chem. 1974. Bd. 405, S. 197–201.

12. **Istomin S.Ya., Abdyusheva S.V., Svensson G., Antipov E.V.** Sintesis, crystal and magnetic structure of a novel brownmillerite-type compound  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{O}_5$ . // J. Solid State Chem. 2004. V/ 177, № 11. P. 4251–4257.
13. **Arpe R., Schenck R., Müller-Buschbaum Hk.** Zur Kenntnis von  $\text{Ca}_2\text{FeGaO}_5$ , ein Beitrag zur Kristallchemie von  $\text{M}_2^{2+}\text{Me}_2^{3+}\text{O}_5$ -Verbindungen. // Z. anorg. allg. Chem. 1974. Bd. 410, № 2. S. 97–103.
14. **Grenier J.C., Minel F., Pouchard M., Hagemuller P.** // C.R. hebdomadaire des seances Acad. Sci. 1973. V. 277. P. 647.
15. **Krüger H., Kahlenberg V.** Incommensurately modulated ordering of tetrahedral chains in  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  at elevated temperatures. // Acta Cryst. 2005. V. B61, № 6. P. 656–662.
16. **Roth G., Adelman P., Knitter R. et al.** // J. Solid State Chem. 1992. V. 99. P. 376–387.
17. **Anderson M.T., Vaughney J.T., Poeppelmaier K.R.** Structural similarities among oxygen-deficient perovskites. // Chem. Mater. 1993. V. 5. P. 151–165.
18. **Colville A.A.** The crystal structure of  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  and its relation to the nuclear, electronic field gradient at the iron sites. // Acta Cryst. 1970. V. B26, № 10. P. 1469–1473.
19. **Физика твёрдого тела: энциклопедический словарь.** Киев. Наукова думка. Т. 2. 1998.-664 с.
20. **Александров К.С., Безносиков Б.В.** Перовскитоподобные кристаллы. (Иерархия структур, многообразие физических свойств, возможности синтеза новых соединений). Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН. 1997.–216 с.
21. **Александров К.С., Безносиков Б.В.** Перовскиты. Настоящее и будущее. (Многообразие фаз, фазовые превращения, возможности синтеза новых соединений). Новосибирск. Издательство СО РАН. 2004.– 231 с.
22. **Redhammer G.J., Tippelt G., Roth G., Amthauer G.** Structural variations in the brownmillerite series  $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x)\text{O}_5$ . // Amer. Miner. 2004. V. 89, № 2-3. P. 405–420.
23. **Shannon R.D.** // Acta Cryst. 1976. V. A32, № 5. P. 751–767.

24. **Chen B.-H., Walker D., Scott B.A., Mitri D.B.** Synthesis and structure of A new perovskite  $\text{SrCuO}_{2.5}$ . // J. Solid State Chem. 1996. V. 121. P. 498–501.
25. **Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов:** Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 3. Л.: «Наука». 1987.-287 с.
26. **Vaughey J.T., Thiel J.P., Hasty E.F. et al.** Synthesis and structure of a new family of cuprate superconductors:  $\text{LnSr}_2\text{Cu}_2\text{GaO}_7$ . // Chem. Mater. 1991. V. 3. P. 935–940.
27. **Huang Q., Cava R.J., Santoro A. et al.** Neutron powder diffraction study of the crystal structure of  $\text{Ysr}_2\text{CoCu}_2\text{O}_7$  and  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_2\text{CoCu}_2\text{O}_7$ . // Physica C. 1992. V. 193. P. 196–206.
28. **Ramirez-Castellanos J., Matsui Y., Takayama-Muromachi E., Isobe M.** Structural disorders in the superconducting  $\text{CaSr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ . // J. Solid State Chem. 1996. V. 123. P. 378–381.

Ответственный за выпуск Б.В. Безносиков

Подписано в печать 11.05.2007. Гарнитура “Arial”

Уч. изд. л. 1,75. Заказ № 30. Тираж 50 экз.

Отпечатано в типографии

Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН

660036. Россия. Красноярск. Академгородок.

В печать разрешаю:

Зам. директора Института  
Физики СО РАН  
докт. Физ.-мат. наук  
А.Н. Втюрин

11 мая 2007 г.