

## ТЕОРЕТИКО-ГРУППОВАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ АРИСТОТИПОВ КАТИОННОГО И АНИОННОГО ПОРЯДКОВ В ПЕРОВСКИТАХ

© 2019 г. М. В. Таланов<sup>1,\*</sup>, В. М. Таланов<sup>2</sup>, В. Б. Широков<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Южно-Российский государственный политехнический университет, Новочеркасск, Россия

<sup>3</sup> Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

\* E-mail: tmikle-man@mail.ru

Поступила в редакцию 03.05.2017 г.

После доработки 02.07.2018 г.

Принята к публикации 13.07.2018 г.

Представлена теоретико-групповая классификация аристотипов катионного и анионного порядков кристаллов со структурой перовскита. Аристотипами являются идеализированные структуры (фазы), из которых в результате поворотов и деформации октаэдров, кооперативного эффекта Яна–Теллера и других физических явлений формируются низкосимметричные упорядоченные модификации перовскитов. Выделено семь классов аристотипов, характеризующихся упорядочением атомов в каждой из позиций Уайкоффа, а также одновременным упорядочением атомов в нескольких позициях. Определены критические и вторичные (несобственные) параметры порядка, описывающие образование упорядоченных структур. Предложенная классификация позволяет упорядочить многообразие известных фаз, установить генетические структурные связи между низкосимметричными упорядоченными структурами, проводить дизайн новых материалов.

DOI: 10.1134/S0023476119030275

### ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы со структурой перовскита  $ABX_3$  — это обширный класс соединений, обладающих такими разнообразными физическими свойствами, как сегнетоэлектричество, сверхпроводимость, высокое магнитное сопротивление, мультиферроидность, повышенная фотокаталитическая активность, электронная и ионная проводимость. Структура перовскита является основой для множества новых материалов, получающихся в результате изовалентного и гетеровалянтного замещения атомов в *A*-, *B*- и *X*-позициях структуры, вращения и деформации кислородных октаэдров, смещения и упорядочения атомов и дефектов, наращивания слоев октаэдров (фазы Руддлессена–Поппера, Ауривиллиуса) и других механизмов [1–7].

Одним из механизмов формирования структуры и качественно новых физических свойств материалов является упорядочение атомов и дефектов. Полное или частичное атомное упорядочение в перовскитах может обусловить появление сегнетоэлектрических, магнитных, оптических и электрических свойств [7] и, в частности, генерировать возникновение высокотемпературной сверхпроводимости в анион-дефицитных структурах [8].

Теоретические исследования упорядоченных фаз перовскитов направлены, прежде всего, на решение двух типов задач: прогноз новых упорядоченных фаз с необходимым комплексом свойств и систематизация и классификация этих фаз на основе накопленного в литературе значительного экспериментального материала.

Одним из эффективных способов решения этих задач являются теоретико-групповые методы современной теории фазовых превращений. Их применение позволяет перечислить и классифицировать все возможные упорядоченные фазы по неприводимым представлениям (**НП**) исходной структуры, установить структурные механизмы их образования, выделить вклады критических и вторичных (несобственных) параметров порядка в формирование структур. Однако в большинстве известных работ по теоретико-групповому анализу атомного упорядочения в структуре перовскита рассматриваются хотя и важные, но частные случаи образования низкосимметричных упорядоченных фаз, например вращение анионных октаэдров и упорядочение *B*-катионов [9–11] или вращение анионных октаэдров, упорядочение атомов и ян-теллеровские искажения [12].

В предлагаемой работе развивается иная программа исследований. Она включает в себя на первом этапе построение идеализированных упорядоченных структур-аристотипов (от греческого "αριστοξ", "высший" [13–15]), т.е. "чистых" упорядоченных фаз (сверхструктур), построенных расчетным путем из исходной кубической фазы со структурой перовскита-архетипа (от греческого "αρχετυπον" – "прототип"). Такие перовскиты встречаются, но их относительно немного. Подавляющее количество низкосимметричных фаз перовскитов образуется посредством комплексных структурных механизмов. Такие аристотипы катионного и анионного порядков станут основой для их систематического изучения.

Ранее [16–18] теоретико-групповыми методами теории фазовых переходов (ФП) были определены аристотипы катионного и анионного порядка в структуре перовскита. Были перечислены все возможные варианты структур с простым и комбинированным (одновременным) упорядочением атомов в *A*-, *B*- и *X*-подрешетках (позиции Уайкова *1a*, *1b* и *3c* соответственно) исходной структуры кубического перовскита, построены скалярные базисные функции соответствующих НП, рассчитаны расщепления позиций Уайкова, занятых атомами в кубическом перовските, установлены структурные механизмы образования низкосимметричных фаз. Все полученные аристотипы катионного и анионного порядков описывались собственными параметрами порядка, преобразующимися по НП группы симметрии архетипа – исходного кубического перовскита. В данной работе ранее полученная картина аристотипов дополнена новыми типами упорядоченных перовскитных фаз, описываемыми несобственными параметрами порядка.

Цель настоящей работы – обобщение всех полученных теоретических результатов в форме единой классификация аристотипов катионного и анионного порядков в перовскитах, описываемых как собственными, так и несобственными параметрами порядка.

## МЕТОД РАСЧЕТА

В основе рассмотрения ФП лежит концепция одного НП, называемого критическим [19]. Это представление определяет симметрию всех порожденных этим НП низкосимметричных структур. Все возможные низкосимметричные фазы перовскита были впервые опубликованы в [20]. Однако изменение структуры высокосимметричной фазы, происходящее при ФП второго рода и так называемых переходах первого рода, близких ко второму роду, не может быть описано только критическими смещениями и упорядочениями атомов. Структура низкосимметричной фазы и

возникновение ее некоторых физических свойств обусловлены всеми смещениями и упорядочениями (критическими и некритическими), совместимыми с симметрией структуры [21–28]. Физическая природа возникновения некритических параметров порядка связана с нелинейными взаимодействиями между различными степенями свободы в кристалле. Поэтому вблизи температуры ФП вклад некритических параметров порядка в формирование низкосимметричной структуры значительно меньше, чем вклад критического параметра порядка [23]. Однако по мере удаления от температуры ФП вклады в формирование структуры критического и некритического параметров порядка могут сравняться по величине. Отметим, что критические и некритические смещения атомов имеют разную температурную зависимость [23]. Также подчеркнем, что даже небольшой вклад некритических параметров порядка может обусловить появление качественно новых свойств, например спонтанной поляризации в несобственных сегнетоэлектриках [29].

Нахождение упорядоченных фаз кристаллов теоретико-групповыми методами теории ФП заключается в следующем. Прежде всего, ограничиваясь максимально возможной мультипликацией ячейки при упорядочении, строится перестановочное представление на вероятностях заполнения атомами позиций Уайкова в исходной кубической структуре перовскита. Перестановочные представления в структуре перовскита состоят из следующих НП [16–18]:

позиция *1a*:

$$\mathbf{k}_{10}(\tau_1) + \mathbf{k}_{11}(\tau_1) + \mathbf{k}_{12}(\tau_1) + \mathbf{k}_{13}(\tau_1);$$

позиция *1b*:

$$\mathbf{k}_{10}(\tau_4) + \mathbf{k}_{11}(\tau_7) + \mathbf{k}_{12}(\tau_1) + \mathbf{k}_{13}(\tau_4);$$

позиция *3c*:

$$\mathbf{k}_{10}(\tau_1 + \tau_4 + \tau_8) + \mathbf{k}_{11}(\tau_7 + \tau_{10}) + \mathbf{k}_{12}(\tau_1 + \tau_5) + \mathbf{k}_{13}(\tau_7),$$

где  $\mathbf{k}_{10}(X)$ ,  $\mathbf{k}_{11}(M)$ ,  $\mathbf{k}_{12}(I)$  и  $\mathbf{k}_{13}(R)$  – волновые векторы для выделенных по симметрии точек зоны Бриллюэна,  $\tau_i$  – НП в соответствии с обозначениями [30]. Все эти НП удовлетворяют критерию Лифшица для соразмерных ФП. Неприводимые представления, описывающие упорядочение атомов в *A*-, *B*- и *X*-позициях структуры перовскита для *X*, *M* и *I* – точек зоны Бриллюэна, являются трехмерными, а для *R*-точки – одномерным. НП  $\tau_1$  вектора  $\mathbf{k}_{12}$  является единичным и не приводит к упорядочению. Здесь указаны НП, удовлетворяющие критерию Лифшица.

Далее рассматривается полное представление и для него теоретико-групповыми методами находят все возможные фазы. Это представление можно даже не разлагать на неприводимые ком-

поненты. Этот метод громоздок, поскольку полное представление, как правило, имеет большую размерность и количество низкосимметричных фаз может быть значительным. Так, для определения возможных фаз совместных упорядочений в  $1a$ - и  $1b$ -позиции одного кристалла необходимо рассматривать 14-мерный параметр порядка, полученный путем анализа прямой суммы НП, входящих в перестановочные представления для  $1a$ - и  $1b$ -позиций. Данный параметр порядка генерирует 147 фаз (без учета исходной) [17].

В дальнейшем вводится ограничение на количество возможных атомных позиций в структуре низкосимметричной фазы, возникающих в результате упорядочения в одной из подрешеток структуры перовскита. В работе рассмотрены фазы с расслоением не более чем на четыре позиции для аристотипов катионного порядка и не более чем на три позиции для аристотипов анионного порядка. Структуры подавляющего большинства экспериментально изученных перовскитоподобных фаз не противоречат этим ограничениям.

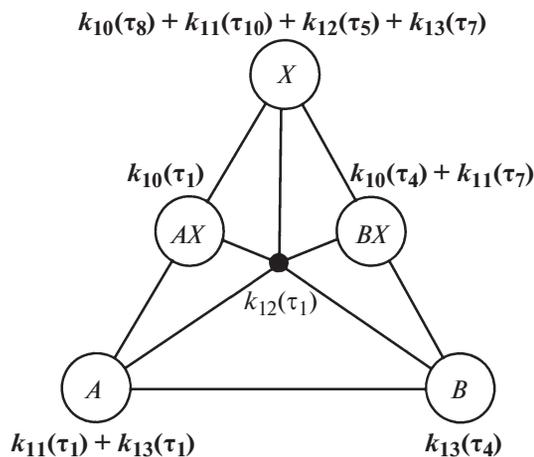
В настоящее время разработано несколько компьютерных программ, позволяющих сформировать список возможных низкосимметричных фаз, классифицированных по НП группы симметрии исходной фазы. При расчетах приведенных в работе результатов использованы апробированные программы: ISOTROPY [31, 32] и программа одного из авторов статьи [33].

Полученное в [16–18] многообразии бинарных и тройных аристотипов катионного и анионного порядков необходимо систематизировать и классифицировать для последующего установления генетических связей между низкосимметричными модификациями перовскитов.

#### КЛАССИФИКАЦИЯ АРИСТОТИПОВ КАТИОННОГО И АНИОННОГО ПОРЯДКОВ

Выделим семь классов аристотипов катионного и анионного порядков: **A** – класс включает в себя перовскиты с упорядочением атомов только в позиции  $1a$ ; **B** – класс с упорядочением атомов только в позиции  $1b$ ; **X** – класс с упорядочением атомов только в позиции  $3c$ ; **AB** – класс с одновременным упорядочением атомов в позициях  $1a$  и  $1b$ ; **AX** – класс с одновременным упорядочением атомов в позициях  $1a$  и  $3c$ ; **BX** – класс с одновременным упорядочением атомов в позициях  $1b$  и  $3c$ ; **ABX** – класс с одновременным упорядочением атомов в позициях  $1a$ ,  $1b$  и  $3c$ .

Анализ состава перестановочных представлений на позициях Уайкова  $1a$ ,  $1b$  и  $3c$  позволил классифицировать критические НП по классам аристотипов, которые они индуцируют (рис. 1). Например, НП  $k_{13}(\tau_4)$  входит только в состав перестановочного представления на позиции  $1b$ , а



**Рис. 1.** Классы аристотипов катионного и анионного порядков и критические неприводимые представления, генерирующие упорядочения атомов в структуре перовскита без учета несобственных параметров порядка. Неприводимые представления, по которым преобразуются собственные параметры порядка, ответственные за упорядочение атомов, выделены жирным шрифтом (как в табл. 1).

НП  $k_{10}(\tau_1)$  – в состав перестановочных представлений на позициях  $1a$  и  $3c$ . Это означает, что упорядоченные фазы, индуцируемые одним параметром порядка, преобразующимся по первому НП, будут принадлежать к классу **B**, а по второму НП – к классу **AX**. На этом рисунке нет классов **AB** и **ABX**. Поясним это кажущееся противоречие. Важным результатом теоретико-группового анализа является установление факта невозможности одновременного упорядочения атомов в  $1a$ - и  $1b$ -, а также в  $1a$ -,  $1b$ - и  $3c$ -позициях перовскита, индуцированного критическим параметром порядка, преобразующимся по одному НП. Этот вывод следует из того факта, что, кроме единичного НП  $k_{12}(\tau_1)$ , не существует НП, входящих одновременно в перестановочные представления структуры перовскита на соответствующих позициях Уайкова. Так как единичное представление не приводит к упорядочению атомов, не существует классов **AB** и **ABX** для фаз, генерированных одним критическим параметром порядка.

Для всех аристотипов катионного и анионного порядков в структуре перовскита определены собственные и несобственные параметры порядка (в табл. 1 приведены только те, которые связаны с атомным упорядочением), пространственные группы, мильтипикации примитивных ячеек, характер расслоения в каждой из позиций и экспериментально известные примеры (табл. 1). Классы аристотипов, выделенные с учетом вклада от несобственных параметров порядка в формирование упорядоченной структуры, приведе-

**Таблица 1.** Обобщенная характеристика аристотипов катионного и анионного порядков в кристаллах со структурой перовскита

Класс	Под-класс	Собственный ПП	Несобственный ПП	Пространственная группа	$V/V_0$	Тип порядка			Примеры
						<i>A</i>	<i>B</i>	<i>X</i>	
<i>A</i>	$k_{11}(\tau_1)$	$(\varphi \varphi \varphi)^1$		$Im\bar{3}m$ (№ 229)	4	1:3	1	1	$(Na_{0.25}K_{0.45})(Ba_{1.00})_3(Bi_{1.00})_4O_{12}$ $NaBaLiNiF_6$
	$k_{13}(\tau_1)$	$(\psi)^1$		$Fm\bar{3}m$ (№ 225)	2	1:1	1	1	
<i>B</i>	$k_{13}(\tau_4)$	$(\psi)^4$		$Fm\bar{3}m$ (№ 225)	2	1	1:1	1	$Sr_2CuWO_6$ $Ba_2PrPtO_6$ $Ba_2CaOsO_6$
<i>X</i>	$k_{10}(\tau_3)$	$(\eta 0 0)^8$	$(\sigma - \sqrt{3}\sigma)^5$	$P4/mmc$ (№ 131)	2	1	1	1:1:1	
	$k_{11}(\tau_{10})$	$(0 \varphi 0 \varphi 0 \varphi)^{10}$		$I2_13$ (№ 199)	4	1	1	1:1	
		$(0 0 \varphi \varphi 0 0)^{10}$	$(\sigma - \sqrt{3}\sigma)^5$	$Pmmb$ (№ 51)	2	1	1	1:1:1	
	$k_{12}(\tau_5)$	$(\sigma 0)^5$		$P4/mmm$ (№ 123)	1	1	1	1:2	
		$(\sigma_1 \sigma_2)^5$		$Pmmm$ (№ 47)	1	1	1	1:1:1	
	$k_{13}(\tau_7)$	$(\psi \psi 0)^7$	$(\sigma - \sqrt{3}\sigma)^5$	$Imcm$ (№ 74)	2	1	1	1:1:1	
$(\psi 0 0)^7$		$(\sigma 0)^5$	$I4/mmm$ (№ 139)	2	1	1	1:1:4		
<i>AX</i>	$k_{10}(\tau_1)$	$(\eta 0 0)^1$	$(\sigma - \sqrt{3}\sigma)^5$	$P4/mmm$ (№ 123)	2	1:1	1	1:1:4	$RBaCo_2O_6$ ( <i>R</i> – редкоземельный элемент) $LaNb_3O_9$
		$(\eta 0 \eta)^1$	$(\sigma - \sqrt{3}\sigma)^5$	$P4/mmm$ (№ 123)	4	1:1:2	1	1:1:1	
		$(\eta \eta \eta)^1$	$(\varphi \varphi \varphi)^1$ $(\psi)^1$	$Pm\bar{3}m$ (№ 221)	8	1:1:3:3	1	1:1	
		$(\eta_1 0 \eta_2)^1$	$(\sigma_1 \sigma_2)^5$ $(0 0 \varphi)^1$	$Pmmm$ (№ 47)	4	1:1:1:1	1	1:1:1:1:2	
	$k_{11}(\tau_1)$	$(\varphi 0 0)^1$	$(\sigma 0)^5$	$P4/mmm$ (№ 123)	2	1:1	1	1:2	
		$(\varphi_1 \varphi_2 \varphi_1)^1$	$(\sigma - \sqrt{3}\sigma)^5$	$I4/mmm$ (№ 139)	4	1:1:2	1	1:2	
		$(\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3)^1$	$(\sigma_1 \sigma_2)^5$	$Immm$ (№ 71)	4	1:1:1:1	1	1:1:1	
		$k_{11}(\tau_{10})$	$(\varphi 0 0 \varphi 0 0)^{10}$	$(\sigma \sqrt{3}\sigma)^5$ $(0 0 \varphi)^1$	$I4/mmm$ (№ 139)	4	1:1	1	
$k_{13}(\tau_7)$	$(\psi \psi \psi)^7$	$(\psi)^1$	$R\bar{3}m$ (№ 166)	2	1:1	1	1:1		
<i>BX</i>	$k_{10}(\tau_4)$	$(\eta 0 0)^4$	$(\sigma - \sqrt{3}\sigma)^5$	$P4/mmm$ (№ 123)	2	1	1:1	1:1:1	$Ho_{0.1}Sr_{0.9}CoO_{3-x}$ ( $0.15 \leq x \leq 0.49$ )
		$(\eta 0 \eta)^4$	$(\sigma - \sqrt{3}\sigma)^5$ $(\eta 0 - \eta)^8$ $(0 0 \varphi)^7$	$P4/mmm$ (№ 123)	4	1	1:1:2	1:1:2:4:4	

Таблица 1. Окончание

Класс	Под-класс	Собственный ПП	Несоб- ственный ПП	Простран- ственная группа	$V/V_0$	Тип порядка			Примеры
						<i>A</i>	<i>B</i>	<i>X</i>	
<b>ABX</b>	$\mathbf{k}_{10}(\tau_8)$	$(\eta \eta \eta)^4$	$(\psi)^4$ $(\varphi \varphi \varphi)^7$	$Pm\bar{3}m$ (№ 221)	8	1	1:1:3:3	1:1:2	$Sr_8ARe_3Cu_4O_{24}$ ( $A = Sr, Ca$ ) $Sr_2Cu(Re_{0.69}Ca_{0.31})O_{5.4}$
		$(\eta_1 0 \eta_2)^4$	$(\sigma_1 \sigma_2)^5$ $(\eta_1 0 \eta_2)^8$ $(0 0 \varphi)^7$	$Pmmm$ (№ 47)	4	1	1:1:1:1	1:1:1:1:2: :2:2:2	
		$(\eta - \eta \eta)^8$	$(\varphi \varphi - \varphi)^7$	$Pm\bar{3}n$ (№ 223)	8	1	1:3	1:1:2	
		$(\varphi \varphi \varphi)^7$		$Im\bar{3}m$ (№ 229)	4	1	1:3	1:1	$Ba(B'_{0.25}B''_{0.75})O_3$ $B' = Li^+, Na^+$ , $B'' = Sb^{5+}, Bi^{5+}$
		$(\varphi 0 0)^7$	$(\sigma 0)^5$	$P4/mmm$ (№ 123)	2	1	1:1	1:1:4	$NdSrMn_2O_6$
		$(\varphi_1 \varphi_2 \varphi_1)^7$	$(\sigma - \sqrt{3}\sigma)^5$	$I4/mmm$ (№ 139)	4	1	1:1:2	1:1:2:2	$SrFe_{0.25}Co_{0.75}O_{2.63}$
		$(\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3)^7$	$(\sigma_1 \sigma_2)^5$	$Immm$ (№ 71)	4	1	1:1:1:1	1:1:1:1:1:1	
		$(\varphi - \varphi \varphi - \varphi$ $\varphi - \varphi)^{10}$	$(\varphi \varphi \varphi)^1$ $(\varphi \varphi \varphi)^7$	$R32$ (№ 155)	4	1:3	1:3	1:1:2	
		$(\varphi \varphi \varphi \varphi \varphi$ $\varphi)^{10}$	$(\varphi \varphi \varphi)^1$ $(\varphi \varphi \varphi)^7$	$R3m$ (№ 160)	4	1:3	1:3	1:1:2	

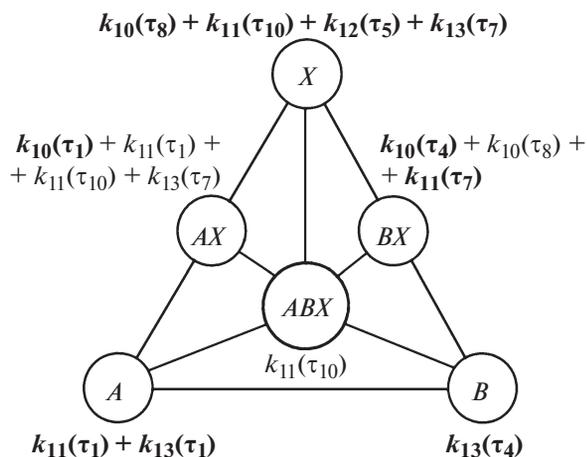
Примечание. Используются следующие обозначения параметров порядка (ПП):  $\mathbf{k}_{10}(\tau) = \eta(X)$ ,  $\mathbf{k}_{11}(\tau) = \varphi(M)$ ,  $\mathbf{k}_{13}(\tau) = \Psi(R)$ . Выражение “тип порядка” означает следующее: в результате ФП произошло расщепление каждой из позиций Уайкова исходной структуры на несколько позиций в структуре низкосимметричной фазы (для сокращения количества рассматриваемых фаз введены ограничения: не более четырех позиций для *A*- и *B*-подрешеток и не более трех позиций для *X*-подрешетки); отношение кратностей этих позиций и есть “тип порядка”.  $V/V_0$  – изменение объема примитивной ячейки в результате ФП. Жирным шрифтом выделены фазы, упорядочение в которых, соответствующее их классу, обусловлено собственным ПП согласно схеме на рисунке.

ны на рис. 2. Жирным шрифтом в табл. 1 выделены фазы, в которых соответствующее их классу упорядочение обусловлено собственным параметром порядка. Класс остальных фаз связан с упорядочением, индуцированным как собственными, так и несобственными параметрами порядка (эти фазы не выделены жирным шрифтом). Например, структура фазы  $Pm\bar{3}n$ , принадлежащей к *BX*-классу, характеризуется параметром порядка, который преобразуется по НП  $\mathbf{k}_{10}(\tau_8)$ . С этим критическим параметром порядка связано упорядочение атомов на *3c*-позиции перовскита. Однако в полный конденсат параметров порядка также входит несобственный параметр порядка, который преобразуется по НП  $\mathbf{k}_{11}(\tau_7)$  и индуцирует упорядочение на *1b*-позиции перовскита. Существование фаз, относящихся к классу **ABX**, становится возможным при учете несобственных параметров порядка, преобразующихся по НП  $\mathbf{k}_{11}(\tau_1)$  и  $\mathbf{k}_{11}(\tau_7)$ , которые входят в перестановочное представление на *1a*- и *1b*-позициях

структуры перовскита соответственно. Кроме того, несобственные параметры порядка, преобразующиеся по НП  $\mathbf{k}_{11}(\tau_1)$ ,  $\mathbf{k}_{13}(\tau_1)$ ,  $\mathbf{k}_{11}(\tau_7)$  и  $\mathbf{k}_{12}(\tau_5)$ , генерируют упорядочение в позициях *1a*-, *1b*- и *3c*-структур, образованных собственными параметрами порядка, преобразующимися по НП  $\mathbf{k}_{11}(\tau_1)$ ,  $\mathbf{k}_{11}(\tau_{10})$  и  $\mathbf{k}_{13}(\tau_7)$  (**AX**-класс), а также  $\mathbf{k}_{10}(\tau_8)$  (**BX**-класс). Таким образом, при разбиении всех возможных упорядоченных фаз перовскитов на классы аристотипов учтен вклад несобственных параметров порядка в их образование.

Образование фаз, относящихся к классу **AB**, возможно в случае, когда упорядочение *A*- и *B*-катионов описывается несколькими параметрами порядка (подробней в [17]). Таких фаз, полученных с учетом указанных ограничений, всего две. Структуры этих фаз описываются пр. гр.  $F\bar{4}3m$  (№ 216) и  $Pn\bar{3}m$  (№ 224).

Отметим, что упорядочения атомов в определенной(ых) позиции(ях) исходной структуры пе-



**Рис. 2.** Классы аристотипов катионного и анионного порядков и критические неприводимые представления, генерирующие упорядочения атомов в структуре перовскита с учетом несобственных параметров порядка. Неприводимые представления, по которым преобразуются собственные параметры порядка, ответственные за упорядочение атомов, выделены жирным шрифтом (как в табл. 1). Единичное представление не указано.

ровскита, относящиеся к одному классу аристотипов, могут быть генерированы различными НП. Для различения подобных структур в табл. 1 введены подклассы аристотипов. Они обозначаются с указанием волнового вектора и НП.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании теоретико-группового анализа установлены все возможные аристотипы катионного и анионного порядков, которые возникают в результате реальных или виртуальных фазовых переходов порядок–беспорядок в кристаллах с идеальной структурой перовскита. Из подобных идеализированных сверхструктур формируются низкосимметричные упорядоченные модификации перовскитов как результат поворотов и деформации октаэдров, кооперативного эффекта Яна–Теллера, зарядового и спинового упорядочения и других физических механизмов. С точки зрения теоретико-группового анализа подобные упорядоченные структуры могут быть описаны многокомпонентным параметром порядка, преобразующимся по прямой сумме неприводимых представлений, ответственных за атомное упорядочение (они рассмотрены в настоящей работе) и за другие структурные механизмы (повороты октаэдров, атомные смещения и т.д.).

Основные результаты проведенного исследования:

– все аристотипы катионного и анионного порядков в перовскитах расклассифицированы на семь классов, каждый из которых характеризует-

ся упорядочением атомов в одной или одновременно в нескольких позициях Уайкова;

– определены критические и вторичные (несобственные) параметры порядка, генерирующие образование упорядоченных модификаций структуры перовскита;

– показано, что образование аристотипов упорядоченных перовскитов, описываемое одним критическим параметром порядка, возможно только в пяти классах аристотипов (**A**, **B**, **X**, **AX** и **BX**);

– образование аристотипов класса **ABX** в рамках концепции одного НП возможно только при условии учета вклада несобственных параметров порядка, т.е. соответствующие упорядоченные структуры образуются как результат нелинейных взаимодействий в кристалле. Аристотипы класса **AB** генерируются несколькими критическими параметрами порядка;

– представлена таблица классов простейших аристотипов катионного и анионного порядков в перовскитах, генерированных одним критическим и в ряде случаев вторичными параметрами порядка.

Представленная в работе общая картина аристотипов катионного и анионного порядков (рис. 2, табл. 1) является научной основой для дальнейшего проектирования, поиска и конструирования упорядоченных фаз с комбинированными механизмами образования сложных по составу перовскитов, а также установления структурных генетических связей между различными упорядоченными перовскитоподобными фазами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-32-60025 мол\_а\_дк).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее (Многообразие прафаз, фазовые превращения, возможности синтеза новых соединений). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 231 с.
2. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд / Под ред. Рабе К.М. и др.; пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 440 с.
3. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскитоподобные кристаллы. Новосибирск: Наука. Сибирское предприятие РАН, 1997. 216 с.
4. Mitchel R.H. Perovskites. Modern and ancient. Inc. Ontario; Canada: Almaz Press, 2002. 318 p.
5. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.
6. King G., Woodward P.M. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 5785.
7. Davies P.K. // Current Opinion Solid State Mater. Sci. 1999. V. 4. P. 467.

8. *Ourmazd A., Spence J.C.H.* // Nature (London). 1987. V. 329. P. 425.
9. *Александров К.С., Мисюль С.В.* // Кристаллография. 1981. Т. 26. Вып. 5. С. 1074.
10. *Howard C.J., Kennedy B.J., Woodward P.M.* // Acta Cryst. B. 2003. V. 59. P. 463.
11. *Howard C.J., Stokes H.T.* // Acta Cryst. B. 2004. V. 60. P. 674.
12. *Howard C.J., Carpenter M.A.* // Acta Cryst. B. 2010. V. 66. P. 40.
13. *Megaw H.D.* Ferroelectricity in Crystals. London: Methuen, 1957. 220 p.
14. *Megaw H.D.* Crystal Structures – a Working Approach. Philadelphia: W. B. Saunders. 1973. 563 p.
15. *Александров К.С., Анистратов А.Т., Безносиков Б.В., Федосеева Н.В.* Фазовые переходы в кристаллах галлоидных соединений АВХз. Новосибирск: Наука, 1981. 266 с.
16. *Таланов В.М., Таланов М.В., Широков В.Б.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 5. С. 718.
17. *Таланов М.В., Широков В.Б., Таланов В.М.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 5. С. 731.
18. *Talanov M.V., Shirokov V.B., Talanov V.M.* // Acta Cryst. A. 2016. V. 72. P. 222.
19. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 584 с.
20. *Винберг Э.Б., Гуфан Ю.М., Сахненко В.П., Сиротин Ю.И.* // Кристаллография. 1974. Т. 19. Вып. 1. С. 21.
21. *Dimmock J.* // Phys. Rev. 1963. V. 130. P. 1337.
22. *Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Сыромятников В.Н.* // Кристаллография. 1979. Т. 24. Вып. 6. С. 1115.
23. *Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П.* Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1975. 680 с.
24. *Chechin G.M., Ivanova T.I., Sakhnenko V.P.* // Phys. Status Solidi. B. 1989. V. 152. P. 431.
25. *Сахненко В.П., Таланов В.М., Чечин Г.М.* // Физика металлов и металловедение. 1986. Т. 62. Вып. 5. С. 847.
26. *Гуфан Ю.М.* Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 304 с.
27. *Александров К.С., Мисюль С.В.* // Кристаллография. 1981. Т. 26. Вып. 5. С. 1074.
28. *Talanov M.V.* // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. P. 3433.
29. *Леванюк А.П., Санников Д.Г.* // Успехи физ. наук. 1974. Т. 112. Вып. 4. С. 561.
30. *Ковалев О.В.* Неприводимые представления пространственных групп. Киев: Изд-во АН УССР, 1961. 155 с.
31. *Stokes H.T., Hatch D.M., Campbell B.J.* 2007. ISOTROPY Software Suite, iso.byu.edu.
32. *Howard C.J., Stokes H.T.* // Acta Cryst. A. 2005. V. 61. P. 93.
33. *Широков В.Б., Торгашев В.И.* // Кристаллография. 2004. Т. 49. Вып. 1. С. 25.