

Фосфатные вольфрамовые бронзы

В.В.Скопенко, В.В.Лесняк, Н.В.Стусь, Н.С.Слободяник

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Химический факультет
01033 Киев, ул. Владимирская, 64, Украина, факс +38(044)239–3220

Систематизированы накопленные к настоящему времени теоретические и экспериментальные данные по методам синтеза, строению, свойствам и применению фосфатных вольфрамовых бронз. Основное внимание уделено рассмотрению взаимной зависимости между структурными особенностями и электрофизическими свойствами этих соединений. Обсуждены перспективы их практического применения.

Библиография — 138 ссылок.

Оглавление

I. Введение	814
II. Методы получения	815
III. Кристаллическая структура	819
IV. Электронное строение	826
V. Электрофизические свойства	828
VI. Заключение	830

I. Введение

В последние годы заметно возрос интерес к макроскопическим квантовым явлениям, таким как сверхпроводимость, лазерный эффект, изучение и применение которых приносит в повседневную жизнь фундаментальные концепции квантовой механики.^{1,2} Низкоразмерные проводники металлического типа — оксидные бронзы — интенсивно исследовались на протяжении последних 10–15 лет, в частности и потому, что они проявляют ряд макроскопических квантовых свойств, например, электронные неустойчивости, приводящие к возникновению волн спиновой плотности (ВСП) и волн зарядовой плотности (ВЗП).^{3–8}

Термин «оксидные бронзы» был впервые введен Ф.Велемом в 1824 г. для ряда оксидных соединений вольфрама.

В.В.Скопенко. Академик НАН Украины, ректор КНУ, профессор кафедры неорганической химии КНУ. Телефоны: +38(044)220–8691, +38(044)239–3220.

Область научных интересов: координационная химия, неорганическая химия оксидных соединений переходных элементов.

В.В.Лесняк. Кандидат химических наук, научный сотрудник того же факультета. Телефон: +38(067)977–9562, e-mail: lisnyak@chem.univ.kiev.ua

Область научных интересов: химия твердого тела, химия неорганических оксидных соединений, термохимия.

Н.В.Стусь. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же факультета. Телефон: +38(044)239–3314, e-mail: stus@chem.univ.kiev.ua

Область научных интересов: химия твердого тела, кристаллохимия неорганических соединений.

Н.С.Слободяник. Член-корреспондент НАН Украины, профессор того же факультета. Телефон: +38(044)234–5185.

Область научных интересов: неорганическая химия высокотемпературных расплавленных солей и оксидных материалов.

Дата поступления 14 января 2004 г.

В настоящее время оксидными бронзами называют кристаллические соединения общей формулы M_xEO_n , где М — обычно щелочной металл, Э — переходный металл. Для оксидных бронз характерны интенсивная окраска и металлический блеск, они могут проявлять металлические либо полупроводниковые свойства. Как правило, бронзы сохраняют структуру исходного оксида EO_2 или EO_3 , когда Э способен проявлять состояние окисления меньше 4 или меньше 6 соответственно, и имеют определенную область гомогенности.⁹ Электроны дополнительных катионов, введенных в исходный оксид, могут делокализоваться по всей структуре, чем обусловлено возникновение металлической проводимости. Полупроводниковые свойства возникают вследствие взаимодействия ионов поливалентного металла через мостиковые атомы кислорода.

Оксидные бронзы могут обладать высокой анизотропией (низкой размерностью) электронной проводимости, что обусловлено особенностями их структуры и электронного строения. Для квазиодномерных веществ проводимость вдоль одного из кристаллографических направлений на несколько порядков выше, чем вдоль двух других; для квазидвумерных веществ проводимость вдоль двух кристаллографических направлений на несколько порядков выше, чем вдоль третьего. Так как в основе кристаллических структур оксидных бронз лежат трехмерные каркасы, размерность электронной проводимости может быть ниже, чем размерность, определенная на основе кристаллографических данных.

Низкоразмерные свойства проявляют многие оксиды переходных металлов (из них наиболее известны сверхпроводящие оксиды меди), в том числе оксидные молибденовые и вольфрамовые бронзы, которым свойственны переходы в состояние с ВЗП.^{10,11} Незначительное изменение термодинамических условий (температуры, давления, химического потенциала и т.д.) может вызвать заметное изменение физических свойств соединений. Вследствие этой «термодинамической чувствительности» такие неорганические материалы

могут служить модельными объектами для изучения разных видов нестабильностей.

Разработанные модели механизмов возникновения ВЗП несовершенны, поэтому проводятся систематические исследования ВЗП в различных по составу и строению соединениях, обладающих низкоразмерными электрофизическими свойствами. В качестве модельных объектов стали широко использовать фосфатные вольфрамовые бронзы, содержащие перовскитоподобные слои из соединенных вершинами октаэдров WO_6 (структурный тип ReO_3), разделенные прослойками из моно- или дифосфатных групп. Вследствие перераспределения электронной плотности между фосфатными группами и слоями WO_6 -октаэдров в фосфатных вольфрамовых бронзах возникает частично заполненная зона проводимости, образованная гибридами атомными p - и d -орбиталями. Указанными особенностями строения обусловлены металлический характер проводимости бронз, а также электронные нестабильности двух типов: переходы Пайерлса, приводящие систему к состоянию с ВЗП,^{12–18} и нестабильности сверхпроводящего состояния.^{18, 19}

II. Методы получения

К настоящему времени известны три основные группы фосфатных вольфрамовых бронз: монофосфатные вольфрамовые бронзы (МФВБ) $\text{A}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ с пентагональными (МФВБп)^{20–23} или гексагональными структурными каналами (МФВБг)^{24, 25} и дифосфатные вольфрамовые бронзы (ДФВБ) $\text{A}_x(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_{2m}$ (A — вакансия или одно-, двухзарядный катион) с гексагональными каналами (ДФВБг).^{26, 27} Исследования фазообразования в системах P_2O_5 – WO_3 – W и A_2O – P_2O_5 – WO_3 – W начались в 1980-х годах в связи с поиском новых функциональных материалов для полупроводниковой электроники.^{28–34}

Следует отметить, что фосфатные вольфрамовые бронзы проявляют склонность к формированию фаз взаимопорастания, увеличивающуюся с возрастанием параметра m . Поэтому МФВБп с $m > 14$, МФВБг с $m > 7$ и ДФВБ с $m > 10$ не синтезированы как регулярные монокристаллы.

1. Получение поликристаллов

Поликристаллические порошки и небольшие монокристаллы ряда фосфатных вольфрамовых бронз впервые были получены методом твердофазного синтеза исходя из стехиометрических количеств триоксида вольфрама, кислых ортофосфатов аммония различной степени замещения и металлического вольфрама. Сложность заключается в подборе технологически оптимального режима синтеза соединений заданного состава. Как правило, взаимодействие реагентов проводят в две стадии: 1) сплавление триоксида вольфрама с моногидроортофосфатом аммония при температурах порядка 573–890 К в течение 24–48 ч,^{20, 22, 24, 27} в ходе которого формируются промежуточные аммоний-содержащие соединения и легкоплавкие стекла;³⁵ 2) взаимодействие полученного продукта с мелкодисперсным порошком вольфрама при температурах 1000–1473 К в инертной атмосфере (вакуумированные ампулы) в течение нескольких недель. В большинстве случаев соотношение исходных компонентов соответствует стехиометрии конечного продукта. Таким образом получают порошки и мелкие кристаллы удовлетворительного качества, которые часто используют для выращивания монокристаллов.^{36, 37}

В многокомпонентных оксидных системах процессы восстановления переходными металлами, в частности

вольфрамом, являются неравновесными. Поэтому наряду с областями, в которых возможна кристаллизация индивидуальных соединений, существуют широкие гетерогенно-гетерофазные области, в которых происходит сокристаллизация нескольких фаз в узком температурно-концентрационном интервале.^{25, 38, 39} Состав соединений, образующихся в многокомпонентных оксидных системах, существенно зависит от условий синтеза — соотношения исходных реагентов, их дисперсности, температуры, использования температурных градиентов, продолжительности взаимодействия, введения добавок-модификаторов.

К сожалению, достаточно общие оптимальные методики получения поликристаллов фосфатных вольфрамовых бронз отсутствуют. Заметим, что во многих случаях в идентичных условиях проведения эксперимента происходит кристаллизация различных по составу и структуре соединений.

2. Получение монокристаллов

Одним из наиболее широко распространенных методов получения монокристаллов фосфатных вольфрамовых бронз является метод выращивания монокристаллов с использованием различных транспортных реакций (при наличии температурных градиентов) в интервале температур 850–1473 К. За 1–3 недели этим методом можно получать качественные монокристаллы с типичными размерами $(1–3) \times (0.6–3) \times (0.1–0.75)$ мм.^{40, 41} Транспортными агентами служат иод, пентаоксид фосфора, иодиды, бромиды или хлориды аммония и некоторых щелочных металлов. Метод оптимизирован для ряда представителей семейства МФВБп: $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_4$, $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_8$ и $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{12}$.^{42–44}

Возможности контроля за химическими транспортными реакциями с привлечением методов химической термодинамики,⁴⁵ в частности с использованием специально разработанного пакета прикладных программ (CVTRANS),⁴⁶ делают этот метод выращивания монокристаллов привлекательным для применения в лабораторной практике и промышленном производстве.

Менее перспективным (из-за неконтролируемого включения примесей, ухудшающих электрофизические свойства материалов) оказался метод выращивания кристаллов фосфатных вольфрамовых бронз из растворов-расплавов с применением низкоплавких фосфатно-вольфрамотных, фосфатно-вольфрамотно-молибдатных систем³⁸ и комбинированных флюсов, содержащих стеклообразующий компонент, например SiO_2 , GeO_2 .^{21, 38, 47, 48}

В настоящее время разработано значительное число методов получения как поли- так и монокристаллов МФВБп, кристаллизующихся в форме плоскопараллельных пластинок с высоким светоотражением. В табл. 1, 2 приведены условия синтеза и характеристики кристаллов ряда МФВБп.^{49–55}

3. Особенности получения соединений $\text{A}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ и $\text{A}_x(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_{2m}$

Одним из наиболее распространенных методов получения соединений семейств $\text{A}_x(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_{2m}$ и $\text{A}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ (табл. 3, 4) является сплавление стехиометрических смесей, состоящих из ортофосфатов аммония и триоксида вольфрама (если A — вакансия), а также карбонатов металлов (если A — одно- или двухвалентный металл) с последующим взаимодействием полученного стекла и металлического вольфрама в инертной атмосфере.

Специфика применения раствор-расплавной технологии для получения таких соединений обусловлена ограниченностью области стеклообразования и проведением взаимо-

Таблица 1. Условия синтеза и характеристики полученных кристаллов $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ($m = 2$ и 4).

m	Исходные компоненты	Условия синтеза	Цвет, габитус, размер, мм	Ссылки
<i>Условия твердофазного синтеза поликристаллов</i>				
2	$\text{WOP}_2\text{O}_7 + \text{W}$ (1 : 2)	1573 К	Синие, пластинчатые	49
4	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{WO}_3 + \text{W}$ (см. ^а)	873 К, 1223 К (48 ч), 1273 К	Пурпурные, пластинчатые	50, 51
4	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{WO}_3 + \text{W}$ (см. ^а)	1173 К, 1250 К	Красные, пластинчатые	22
<i>Условия синтеза монокристаллов</i>				
2	$\text{P}_2\text{O}_5 + \text{W} + \text{WO}_3$ (см. ^а)	Нагрев печи 873 → 1473 (1523) К в течение 6 ч, выдержка 4 дн.	Темно-коричневые, пластинчатые, $2 \times 0.75 \times 0.2$	52
2	$\text{P} + \text{WO}_3$ (см. ^{а, б})	1273 – 1173 К	Каштановые	43
2	$\text{P}_2\text{O}_5 + \text{W} + \text{WO}_3 + \text{SiO}_2$ (5 : 3 : 3 : 2)	1523 К (2–3 дн.), 1373 К	Каштановые, пластинчатые, $0.12 \times 0.09 \times 0.05$	21, 38
4	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{WO}_3 + \text{W}$ (см. ^а)	Нагрев 873 → 1273 К со скоростью $200 \text{ K} \cdot \text{ч}^{-1}$, двухзонная печь 1473/1273 К (7 дн.), охлаждение до 298 К	Пурпурные, пластинчатые, $3 \times 3 \times 0.2$	50, 51
4	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{WO}_3 + \text{Ti}_2\text{CO}_3 + \text{W}$ (см. ^с)	573 (24 ч), двухзонная печь, 1343 К (горячая зона), $\Delta T = 130 \text{ K}$ (см. ^д)	Пурпурные, пластинчатые, $1.5 \times 0.6 \times 0.3$	52

Примечание. Здесь и в других таблицах в колонке «Условия синтеза» приведены температурные характеристики и время (в скобках). Первая температура (в оригинальных работах часто время выдержки при этой температуре не указано) соответствует первоначальному нагреву смеси из триоксида и фосфата металла (в одних случаях) и карбоната (в других); вторая — внесению металлического вольфрама в систему и выдержку системы до момента наиболее полного взаимодействия металла с ее компонентами; третья — температуре собственно синтеза бронзы (охлаждение сопровождается кристаллизацией бронзы). ^а Соотношение исходных реагентов рассчитано в соответствии со стехиометрией продукта реакции. ^б Получено с использованием 0.5 мол.% I_2 в качестве транспортного агента. ^с В пересчете на стехиометрию соединения $\text{TiP}_4\text{W}_4\text{O}_{20}$; получено с использованием 5 мол.% KI в качестве транспортного агента. ^д ΔT — разность температур горячей и холодной зон.

Таблица 2. Условия синтеза и характеристики полученных кристаллов $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ($m > 4$).

m	Исходные компоненты	Условия синтеза	Цвет, габитус, размер, мм	Ссылки
<i>Условия твердофазного синтеза поликристаллов</i>				
5	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{WO}_3 + \text{W}$ (на состав $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$)	873 К, 1223 К (48 ч), 1273 К, охлаждение до 300 К	Пурпурно-голубые	50
5	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{WO}_3 + \text{W}$ (на состав $\text{P}_4\text{W}_{10}\text{O}_{38}$)	673 К, 1373 К (7 дн.)	Темно-синие	53, 54
4 + 6	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{WO}_3 + \text{W}$ (см. ^а)	873 К, 1173 К (несколько дней)	толщиной 0.006 мм	
6	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{WO}_3 + \text{W}$ (см. ^а)	923 К, 1273 К (4 дн.), охлаждение со скоростью $0.6 \text{ K} \cdot \text{ч}^{-1}$ до 500 К	Призматические	20
6	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{WO}_3 + \text{W}$ (см. ^а)	873 К (10 ч), 873 К нагрев с шагом 100 К, двухзонная печь, 1473/1273 К (7 дн.), охлаждение до 600 К	Темно-синие, пластинчатые, $5.26 \times 3.1 \times 1.42$	38
7	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{WO}_3 + \text{W}$ (на состав $\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$)	873 К, 1173 К (несколько дней)	Темно-синие, пластинчатые	28
8	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{WO}_3 + \text{W}$ (см. ^а)	873 К (12 ч), 1273 К (2 дн.)	Пурпурно-красные, пластинчатые	20
10	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{WO}_3 + \text{W}$ (см. ^а)	873 К (12 ч), 1273 К (2 дн.)	Черные, пластинчатые, $1.5 \times 0.5 \times 0.3$	55
12	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{WO}_3 + \text{W}$ (см. ^а)	873 К (12 ч), 1273 К (2 дн.)	Голубые, пластинчатые, $0.125 \times 0.07 \times 0.003$	51
<i>Условия синтеза монокристаллов</i>				
5	$(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_8$ (см. ^б)	Нагрев 873 → 1273 К со скоростью $200 \text{ K} \cdot \text{ч}^{-1}$, двухзонная печь, 1473/1273 К (7 дн.), охлаждение до 298 К	Пурпурно-голубые с золотистыми краями, пластинчатые, $3 \times 3 \times 0.2$	50
7	$(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{12}$ (см. ^б)	873 К (10 ч), 873 К, двухзонная печь, 1473/1273 К (7 дн.), охлаждение до 600 К	Пурпурные, пластинчатые, $0.69 \times 0.15 \times 0.075$	54
10	$(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{20}$ (см. ^б)	Двухзонная печь, 1473/1273 К (14 дн.), $\nabla T = 10 \text{ K} \cdot \text{см}^{-1}$ (см. ^с), охлаждение до 600 К	Черные, пластинчатые, $1.5 \times 0.5 \times 0.3$	55
12	$(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{24}$ (см. ^б)	Двухзонная печь, 1473/1273 К (14 дн.), $\nabla T = 10 \text{ K} \cdot \text{см}^{-1}$ (см. ^с)	Голубые, пластинчатые, $0.125 \times 0.07 \times 0.003$	51

^а Соотношение исходных реагентов рассчитано в соответствии со стехиометрией продукта реакции. ^б Перекристаллизация из смеси соединений, полученных твердофазным синтезом. ^с ∇T — градиент температуры.

Таблица 3. Условия синтеза и характеристики кристаллов $A_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ и $A_x(P_2O_4)_2(WO_3)_{2m}$, полученных методом твердофазного синтеза путем сплавления компонентов $A_2CO_3 + (NH_4)_2HPO_4 + W + WO_3$ ($A = Na, K, Rb, Cs$) и $BaCO_3 + (NH_4)_2HPO_4 + W + WO_3$ в стехиометрических соотношениях.

Состав	Исходные компоненты	Условия синтеза	Цвет, габитус, размер, мкм	Ссылки
<i>Условия твердофазного синтеза поликристаллов</i>				
$Na_{1.4}(PO_2)_4(WO_3)_8$	$Na_2CO_3 + (NH_4)_2HPO_4 + W + WO_3$	773 К, 1173 К (3 дн.)	Светло-коричневый с медным отливом, игольчатые, $30 \times 48 \times 456$	56
$Na_{2.2}(PO_2)_4(WO_3)_{12}$	$Na_2CO_3 + (NH_4)_2HPO_4 + W + WO_3$	773 К, 1173 К (3 дн.)	Пурпурные, игольчатые, $48 \times 60 \times 380$	56
$Na_2(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ ($4 \leq m \leq 13$) и $Na_3(PO_2)_4(WO_3)_{14}$	$Na_2CO_3 + (NH_4)_2HPO_4 + W + WO_3$	873 К, 1273 К (несколько дней)	—	57
$K_x(PO_2)_4(WO_3)_8$ ($0.75 \leq x \leq 2$)	$K_2CO_3 + (NH_4)_2HPO_4 + W + WO_3$	873 К (12 ч), 1223 К (48 ч), охлаждение до 298 К	Пурпурные, игольчатые	58
$K_x(PO_2)_4(WO_3)_{12}$ ($1 \leq x \leq 2$)	$K_2CO_3 + (NH_4)_2HPO_4 + W + WO_3$	873 К (12 ч), 1223 К (48 ч), охлаждение до 298 К	Темно-пурпурные, столбчатые, $60 \times 30 \times 10$	41
$K_x(P_2O_4)_2(WO_3)_{20}$ ($x \leq 0.25$)	$K_2CO_3 + (NH_4)_2HPO_4 + W + WO_3$	1173 К, 1373 К, (10–15 дн.), охлаждение 2 дн. до 300 К	Темно-голубые, пластинчатые, $14 \times 90 \times 262$	59
$K(P_2O_4)_2(WO_3)_{2m}$ ($5 \leq m \leq 10$)	$K_2CO_3 + (NH_4)_2HPO_4 + W + WO_3$	873 К, 1373 К (15 дн.)	Темно-голубые и черные	6
$K_x(P_2O_4)_2(WO_3)_{2m}$ ($4 \leq m \leq 10, x = 2$) ($2 \leq m \leq 20, 1.5 \leq x \leq 4$)	$K_2CO_3 + (NH_4)_2HPO_4 + W + WO_3$	823 К, 1173–1473 К, (4–8 дн.)	То же	60
$Rb(P_2O_4)_2(WO_3)_{2m}$ ($4 \leq m \leq 10$)	$Rb_2CO_3 + (NH_4)_2HPO_4 + W + WO_3$	873 К, 1373 К (15 дн.)	»	60
$Rb_{1.6}(P_2O_4)_2(WO_3)_6$	$Rb_2CO_3 + (NH_4)_2HPO_4 + W + WO_3$	900 К, 1230 К (8 дн.)	Игольчатые, $10 \times 76 \times 144$	61
$Rb_{0.44}(P_2O_4)_2(WO_3)_{14}$	$Rb_2CO_3 + (NH_4)_2HPO_4 + W + WO_3$	900 К, 1270 К (7 дн.)	Пластинчатые, $120 \times 18 \times 96$	62
$Rb_x(P_2O_4)_2(WO_3)_{16}$ ($1.6 \leq x \leq 2$)	$Rb_2CO_3 + (NH_4)_2HPO_4 + W + WO_3$	1173 К	Пластинчатые, $18 \times 75 \times 280$	48
$Cs(P_2O_4)_2(WO_3)_4$	$Cs_2CO_3 + (NH_4)_2HPO_4 + W + WO_3$	1173 К, 1230 К (15 ч)	Каштановые, игольчатые, $28 \times 40 \times 144$	63
$Ba(P_2O_4)_2(WO_3)_{16}$	$BaCO_3 + (NH_4)_2HPO_4 + W + WO_3$	873 К, 1473 К (2 дн.)	Пластинчатые, $120 \times 18 \times 96$	27
$Ba(P_2O_4)_2(WO_3)_{2m}$ ($m = 6–10$)	$BaCO_3 + (NH_4)_2HPO_4 + W + WO_3$	(1173–1473), (6–21 дн.), охлаждение до 300 К	—	64
<i>Условия синтеза монокристаллов</i>				
$K_x(PO_2)_4(WO_3)_8$ ($0.75 \leq x \leq 2$)	$K_x(PO_2)_4(WO_3)_8$ ($0.75 \leq x \leq 2$)	Двухзонная печь, 1473 К/1273 К (1 нед.), охлаждение до 298 К (см. ^а)	Пурпурные, пластинчатые, $60 \times 30 \times 10$	58
$K_x(PO_2)_4(WO_3)_8$ ($0.86 \leq x \leq 1.94$)	$K_x(PO_2)_4(WO_3)_8$ ($0.86 \leq x \leq 1.94$)	Двухзонная печь, 1473 К/1273 К, (1 нед.), охлаждение до 298 К (см. ^а)	Медные, игольчатые, $100 \times 20 \times 4$	8, 16
$K_x(PO_2)_4(WO_3)_{12}$	$K_x(PO_2)_4(WO_3)_{12}$	Двухзонная печь, 1473 К/1273 К (1 нед.), охлаждение до 298 К (см. ^а)	Пурпурные, пластинчатые, $60 \times 30 \times 10$	41
$Cs(P_2O_4)_2(WO_3)_4$	$Cs_2CO_3 + (NH_4)_2HPO_4 + W + WO_3$	923 К (см. ^б), 1223 К (2 нед.), охлаждение со скоростью $3 \text{ К} \cdot \text{ч}^{-1}$	Золотистые, пластинчатые, $15 \times 20 \times 30$	65

^а Пошаговое охлаждение системы в пять стадий на 200 К каждая. ^б Газотранспортная реакция с использованием добавки 5 мол. % KBr.

Таблица 4. Область существования соединений $A_x(PO_2)_4(MO_3)_{2m}$ и $A_x(P_2O_4)_2(MO_3)_{2m}$ (A — одно-, двухзарядный катион или вакансия, M = W, Mo).

Система	Состав соединения	Ссылки
$MoO_3-(NH_4)_2HPO_4-WO_3-W$	$(PO_4)_2(W_{1-x}Mo_xO_3)_6$ ($0 \leq x < 0.26$),	66
$Li_2CO_3-(NH_4)_2HPO_4-WO_3-W$	$Li_x(P_2O_4)_2(WO_3)_6$ ($x \leq 0.167$),	66
$Na_2CO_3-(NH_4)_2HPO_4-WO_3-W$	$Na_2(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ ($4 \leq m \leq 10$), $Na_3(PO_2)_4(WO_3)_{14}$, $Na_2(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ ($m \leq 13$)	27, 56, 57
	$Na_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ ($2 \leq m \leq 20$; $1.1 \leq x \leq 4$, $m = 4$); $Na_x(PO_2)_4(WO_3)_{12}$ ($1.1 \leq x \leq 4$),	57
	чистые фазы $Na_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ ($m \leq 13$, $m \neq 5$)	
	$Na_x(P_2O_4)_2(WO_3)_6$ ($x \leq 0.22$)	66
	$Na_x(PO_2)_4(WO_3)_8$ ($1.1 \leq x \leq 1.5$, 2), $Na_x(PO_2)_4(WO_3)_{12}$ ($1.6 \leq x \leq 4$),	57
$K_2CO_3-(NH_4)_2HPO_4-WO_3-W$	$K_x(P_2O_4)_2(WO_3)_{20}$ ($x \leq 0.25$)	26
	$K(P_2O_4)_2(WO_3)_{2m}$ ($5 \leq m \leq 10$)	60
	$K_2(P_2O_4)_2(WO_3)_{2m}$ ($2 \leq m \leq 20$); $K_x(P_2O_4)_2(WO_3)_{2m}$ ($x > 1$, МФВБг; $x \leq 1$, ДФВБг);	60
	в системе K–W–P–O образуются МФВБп ($x = 0$), ДФВБп ($x = 1$), МФВБг ($x = 2$);	
	$1.75 \leq x \leq 3$, $m = 4-10$, $m \neq 5$; при $m = 9$ — смеси соединений с $m = 9$ и 10;	
	при $x = 3$, $m \leq 10$ — смеси соединений МФВБг и K_xWO_3 , при $x = 3$,	
	$m > 10$ — смеси соединений WO_3 , K_xWO_3 и ДФВБг	
$Rb_2CO_3-(NH_4)_2HPO_4-WO_3-W$	$Rb(P_2O_4)_2(WO_3)_{2m}$ ($4 \leq m \leq 10$)	60
	$Rb_{1.6}(P_2O_4)_2(WO_3)_6$	61
	$Rb_{0.44}(P_2O_4)_2(WO_3)_{14}$	62
	$Rb_x(P_2O_4)_2(WO_3)_{16}$ ($1.6 \leq x \leq 2$)	48
$BaCO_3-(NH_4)_2HPO_4-WO_3-W$	$Ba_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ ($6 \leq m \leq 10$; $m = 11-17$)	27
	$Ba(P_2O_4)_2(WO_3)_{2m}$ ($m = 6-10$)	64
$Cs_2CO_3-(NH_4)_2HPO_4-WO_3-W$	$Cs(P_2O_4)_2(WO_3)_4$	63, 65
	$Cs_{1-x}(P_2O_4)_2(WO_3)_4$ ($0 \leq x \leq 0.46$)	67
$Cs_2CO_3-Rb_2CO_3-(NH_4)_2HPO_4-WO_3-W$	$Cs_xRb_y(P_2O_4)_2(WO_3)_4$ ($0.72 \leq x \leq 0.97$, $0.16 \leq y \leq 0.33$)	67
$Cs_2CO_3-Na_2CO_3-(NH_4)_2HPO_4-WO_3-W$	$Cs_{0.89}Na_{0.17}(P_2O_4)_2(WO_3)_4$	67
$Cs_2CO_3-MoO_3-(NH_4)_2HPO_4-WO_3-W$	$Cs(P_2O_4)_2(W_{1-x}Mo_xO_3)_4$ ($0 \leq x \leq 0.26$)	67
$PbCO_3-(NH_4)_2HPO_4-WO_3-W$	$Pb_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ ($6 \leq m \leq 10$; $x = 0.66$ при $m = 7$)	7

действия на границе раздела жидкость–металл. Следует отметить, что вследствие высокой реакционной активности расплавов при $1153 \leq T \leq 1270$ К по отношению к тигельным материалам происходит обогащение системы силикатами или аллюминатами. Поэтому получение чистых фаз и изучение фазообразования в системах существенно усложняются. Фазовые диаграммы псевдочетверных систем построены лишь для некоторых изотермических разрезов в узких концентрационных областях: $KWO_3-WO_3-PWO_5$,²⁵ $Li_xWO_3-WO_3-PWO_5$,³⁸ $Na_xWO_3-WO_3-PWO_5$,³⁸ $K_4P_8W_4O_{32}-P_8W_4O_{32}-Na_4P_8W_4O_{32}$ и $K_4P_4W_{12}O_{44}-P_4W_{12}O_{44}-Na_4P_4W_{12}O_{44}$.^{40, 68} Диаграммы двух последних систем характеризуются значительными областями мультифазности, что вызывает сомнение в корректности их построения.

Кроме указанного выше метода синтеза, ставшего классическим, существуют разнообразные методики, основанные на химической или электрохимической интеркаляции катионов в матрицы — МФВБп или МФВБ, уже содержащие катионы в каналах структуры. Ряд натрий- и литийсодержащих производных получен путем окислительно-восстановительных реакций с такими металлоорганическими восстановителями, как LiC_4H_9 , $NaC_{10}H_8$.²⁸ При этом (в отличие от высокотемпературных методов синтеза) происходит заполнение катионами перовскитоподобных полостей в структуре бронзы. Применяя простейшие электрохимические ячейки типа $(+)|A|AClO_4Y|[(PO_2)_4(WO_3)_{2m}/A_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}]|(-)$ (A = Li, Na; Y — пропиленкарбонат), можно контролировать синтез материалов с различной степенью заселенности каналов структуры катионами и проводить ионный обмен путем несложных зарядно-разрядных операций.²⁸ Интеркаляция катионов с целью получения $A_x(P_2O_4)_2(WO_3)_{2m}$ возможна также в процессе газотранспортных реакций. Так, кристаллы $A_x(PO_2)_4(WO_3)_8$ синтезированы взаимодействием иодидов элементов Ia-группы или Tl(I) с $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$.⁶⁹

4. Особенности фазообразования в системах, содержащих дополнительные катионы поливалентных металлов

В последние годы проведены многочисленные исследования, направленные на получение фосфатных вольфрамовых бронз, модифицированных путем гомо- и гетеровалентного замещения. Составы и кристаллографические параметры некоторых соединений приведены в табл. 5.

Парадоксом, не получившим пока должного объяснения, является отсутствие молибденовых фосфатных бронз, аналогичных по строению и свойствам вольфрамовым фосфатным бронзам, хотя смешанные молибден-фосфатные бронзы известны.

Использование молибдена в качестве металла-восстановителя в смешанных нитратно-фосфатных системах приводит к образованию легкоплавких флюсов и смещению режимов термообработки в более низкотемпературную область (673–873 К). Следует отметить, что состав, строение и физико-химические особенности стекол систем $A_2CO_3-H(NH_4)_2PO_4-WO_3(MoO_3)$,^{71–77} а именно различия термохимических свойств исходных оксидов и образующихся расплавов, тип микроупорядочения в расплавах, степень конденсации кластеров, построенных на основе октаэдров MO_6 , существенно влияют на процессы кристаллизации фаз и строение полученных соединений. Как правило, использование комплексных систем приводит к образованию соединений, смешанные каркасы которых отличаются от каркасов фосфатных вольфрамовых бронз.^{70–77}

Так, в системе $Na_2CO_3-H(NH_4)_2PO_4-WO_3-Mo$ в температурном интервале 673–903 К проведена кристаллизация фазы $Na_{1+x}(Mo_{0.15}W_{1.85})O_5(PO_4)$,⁷⁴ каркас которой содержит бесконечные ленты, аналогичные лентам, наблюдаемым в монофосфатных вольфрамовых бронзах $(PO_2)_4(WO_3)_8$ (см.⁵⁰) и $A_x(PO_2)_4(WO_3)_8$ (см.⁵⁶), но способ соединения лент

Таблица 5. Исследованные системы и кристаллографические характеристики полученных фаз.

Система	Состав	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки ^a					Ссыл-ки
			<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , град	<i>Z</i>	
CsNO ₃ –(NH ₄) ₂ HPO ₄ –WO ₃ –W–V ₂ O ₅	Cs ₅ VW ₄ O ₉ VO ₄ (PO ₄) ₄	<i>Cmc</i> 2 ₁	14.948	20.008	9.942	—	4	70
RbNO ₃ –(NH ₄) ₂ HPO ₄ –WO ₃ –Mo–MoO ₃	Rb ₂ Mo ₂ WO ₅ (PO ₄) ₃	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	10.756	9.493	15.478	108.99	4	71
K ₂ CO ₃ –(NH ₄) ₂ HPO ₄ –WO ₃ –Mo–MoO ₃	K _{6,6} Mo _{2,36} W _{3,64} O ₁₅ (PO ₄) ₄ , K ₇ Mo _{6–x} W _x P ₄ O ₃₁ ($2 \leq x \leq 4$)	<i>R</i> $\bar{3}$	17.545	15.714	—	—	6	72
Na ₂ CO ₃ –(NH ₄) ₂ HPO ₄ –WO ₃ –Mo–MoO ₃	Na _{0,75} (Mo _{0,42} W _{0,58})(Mo _{0,75} W _{0,25})O ₃ (PO ₄) ₂ , Na _x Mo _{2–y} W _y P ₂ O ₁₁ ($0.25 \leq x \leq 1, 1.75 \leq y \leq 0.25$)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	7.200	6.369	9.123	106.29	2	73
	Na _{1,3} (Mo _{0,15} W _{0,15})(W _{1,7})O ₅ (PO ₄) ₂ , Na ₂ Mo ₃ W _{2–y} PO ₉ ($0.15 \leq y \leq 0.75$)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4.853	8.516	16.646	—	4	74
Li ₂ CO ₃ –(NH ₄) ₂ HPO ₄ –WO ₃ –Mo–MoO ₃	LiMo _{0,68} W _{1,32} O ₃ (PO ₄) ₂	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	8.142	6.361	7.728	102.45	2	75
	Li _{0,5} MoWO ₃ (PO ₄) ₂	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	7.735	12.655	8.324	105.97	4	76
	(Mo _x W _{2–x})O ₃ (PO ₄) ₂ ($0 \leq x \leq 1.25$)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	7.827	12.538	7.833	92.36	2	77

^a Приведены по данным PCA монокристаллов.

тетраэдрами PO₄ и форма каналов, где расположены атомы натрия, различаются. Одна из позиций металла в MO₆-октаэдрах занята только атомами вольфрама, а другая — статистически разупорядоченными атомами молибдена и вольфрама.⁷⁴ Каркас K_{6,6}Mo_{2,36}W_{3,64}O₁₅(PO₄)₄ содержит спиральные цепи [MO₅]_∞ (M = W, Mo) с чередующимися *цис*- и *транс*-связями M–O–M, соединенные тетраэдрами PO₄.⁷²

Большинство смешанных молибден-вольфрамовых фосфатов содержат изолированные октаэдры MO₆ или биоктаэдры M₂O₁₁, например Cs₅VW₄O₉VO₄(PO₄)₄,⁷⁰ Rb₂Mo₂WO₅(PO₄)₃,⁷¹ Na_{0,75}(Mo_{0,42}W_{0,58})(Mo_{0,75}W_{0,25})O₃(PO₄)₂,⁷³ Li_{0,5}MoWO₃(PO₄)₂.^{75,76}

Так как ниобий (в отличие от молибдена) образует ниобий-фосфатные бронзы, возможно формирование смешанных бронз составов (Nb_{0,787}W_{0,213})₄O₄(PO₄)₄ (см.⁷⁸), K_{3,75}Nb_{8,5–x}W_xO₁₄(PO₄)₄.⁷⁹ В то же время соединения ряда A_x(NbW)₅O₉(PO₄)₃ (A = Li, K, Rb и Cs),⁸⁰ полученные в системах A₂CO₃–H(NH₄)₂PO₄–WO₃–W–Nb₂O₅, содержат

искаженные перовскитоподобные слои, в которых часть октаэдров WO₆ замещена тетраэдрами PO₄.

III. Кристаллическая структура

В отличие от оксидных вольфрамовых бронз A_xWO₃ (A = Li, Na, K, Rb, Cs) (рис. 1, *a–c*), содержащих трехмерные каркасы из октаэдров WO₆, фосфатные вольфрамовые бронзы составов A_x(PO₂)₄(WO₃)_{2m} и A_x(P₂O₄)₂(WO₃)_{2m} (A — вакансия или Na, K, Rb, Cs, Pb и Ba) содержат цепи или слои из октаэдров WO₆, соединенные фосфатными группами (см., например, рис. 1, *d*).

Вследствие перераспределения электронной плотности в смешанном каркасе, состоящем из октаэдров WO₆ и тетраэдров PO₄, а также внедрения дополнительных катионов степень окисления атомов вольфрама в указанных классах соединений обычно изменяется в пределах от 5 до 6. Обобществление 4d-электронов атомов вольфрама и их делокализация по системе связей W–O–W–O приводят к

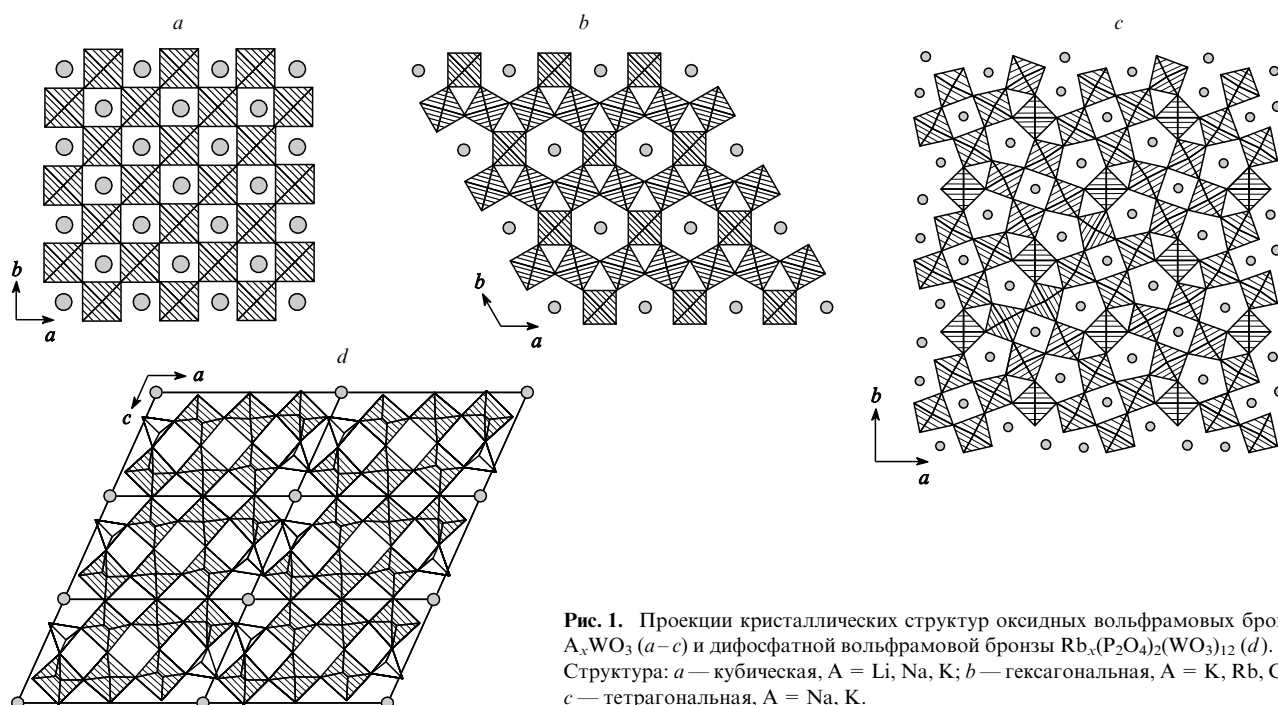
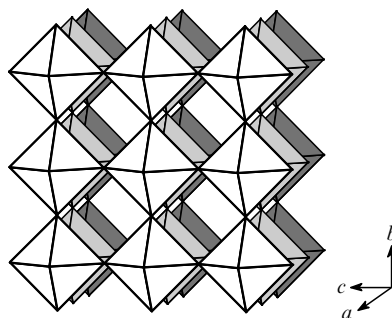


Рис. 1. Проекция кристаллических структур оксидных вольфрамовых бронз A_xWO₃ (*a–c*) и дифосфатной вольфрамовой бронзы Rb_x(P₂O₄)₂(WO₃)₁₂ (*d*). Структура: *a* — кубическая, A = Li, Na, K; *b* — гексагональная, A = K, Rb, Cs; *c* — тетрагональная, A = Na, K.

Рис. 2. Структура ReO_3 .

появлению у оксидных и фосфатных вольфрамовых бронз квазиметаллических электрофизических свойств.^{29,30}

Каркасы фосфатных вольфрамовых бронз содержат октаэдры WO_6 , связанные вершинами таким же способом, как и в кубических оксидных вольфрамовых бронзах (структурный тип ReO_3) (рис. 2). В отличие от оксидных бронз перовскитоподобные фрагменты из октаэдров WO_6 в каркасах фосфатных вольфрамовых бронз соединены тетраэдрами PO_4 или дифосфатными группами P_2O_7 . В зависимости от значения параметра m эти фрагменты представляют собой цепи (для начальных представителей каждого ряда с $m = 2$, рис. 3) или слои, толщина которых возрастает с увеличением m .

Основные принципы построения моно- и дифосфатных вольфрамовых бронз, содержащих перовскитоподобные слои, сходны: линейные (ДФВБ) или зигзагообразные (МФВБ) блоки из соединенных вершинами октаэдров WO_6 объединяются в бесконечные ленты. Эти ленты состава $\text{W}_m\text{O}_{4m+1}$ (ДФВБ) и $\text{W}_m\text{O}_{4m+2}$ (МФВБ) соединены таким образом, что первый атом вольфрама каждой ленты соединен через аксиальный атом кислорода с третьим атомом вольфрама предыдущей ленты. В результате образуются перовскитоподобные (содержащие только связанные вершинами октаэдры) слои (примеры для $m = 4$ представлены на рис. 4).

Обычно толщину слоя выражают через длину линейных цепочек из октаэдров WO_6 , направление которых совпадает с направлением кристаллографических осей перовскита, направленными от центра октаэдра к его вершинам. Две соседние цепочки вдоль оси $[001]_{\text{пер}}$ (здесь и далее индекс «пер» относится к структуре перовскита) состоят из одинакового числа октаэдров ($m/2$) для четных представителей ряда, или отличаются на единицу ($[(m+1)/2]$ и $[(m-1)/2]$) для нечетных членов ряда. Относительно кристаллографических направлений $[010]_{\text{пер}}$ и $[100]_{\text{пер}}$ длина цепочки из октаэдров WO_6 равна m для любых значений этого параметра.

Ориентация слоя из октаэдров может быть определена относительно кристаллографических осей перовскита; для МФВБ слои параллельны плоскости $(112)_{\text{пер}}$, а для ДФВБ — плоскости $(102)_{\text{пер}}$ (см. рис. 4).

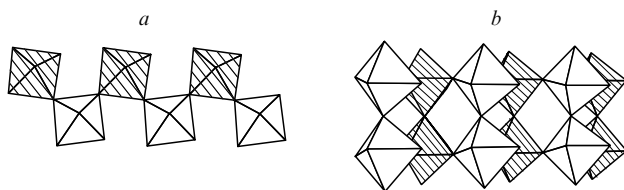
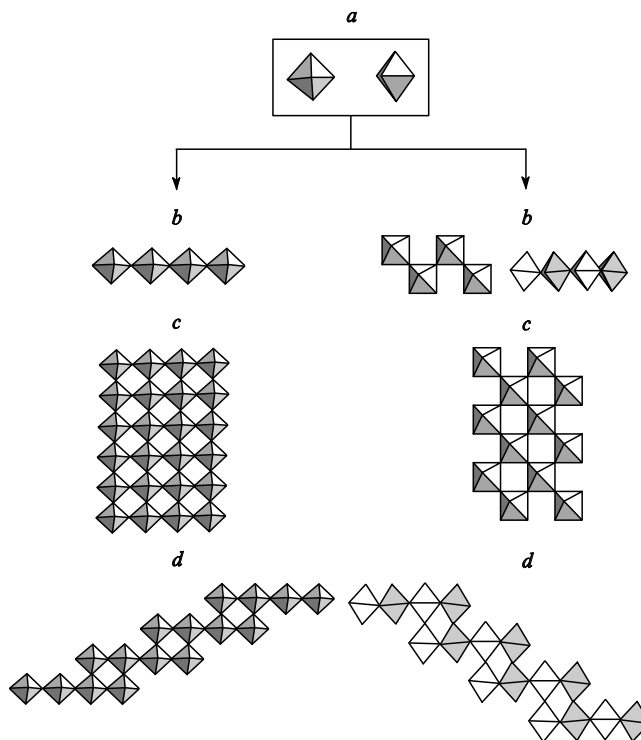
Рис. 3. Цепи состава $(\text{WO}_3)_\infty$ (a) и $(\text{WO}_4)_\infty$ (b) в структурах $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_4$ и $\text{Rb}_{0.5}(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_4$ соответственно.

Рис. 4. Строение перовскитоподобных слоев в структурах ДФВБ (слева) и МФВБ (справа).

a — изолированные октаэдры, b — фрагменты W_4O_{21} , c — ленты W_4O_{17} (слева) и W_4O_{18} (справа), d — слои W_4O_{15} (слева) и W_4O_{16} (справа), построенные из лент, направленных перпендикулярно плоскости рисунка.

Фосфатные или дифосфатные группы более прочно связаны с одним из слоев WO_6 -октаэдров: PO_4 — тремя вершинами, а P_2O_7 — четырьмя, связь с соседним слоем осуществляется через одну или две вершины соответственно. Поэтому фосфатные группы можно рассматривать как составную часть слоя. Из-за несоответствия длин связей между соседними атомами кислорода в октаэдрах WO_6 ($d(\text{O}-\text{O}) \approx 2.7 \text{ \AA}$) и в тетраэдрах PO_4 ($d(\text{O}-\text{O}) \approx 2.5 \text{ \AA}$) наблюдается деформация октаэдров, связанных с фосфатными группами. Степень деформации уменьшается по мере приближения к середине слоя из октаэдров. Дополнительные катионы одно- и двухвалентных металлов могут находиться в полостях каркаса, соединенных «окнами» различной формы и разных размеров.

Структурные фазовые переходы в фосфатных вольфрамовых бронзах обусловлены возможностью малых поворотов октаэдров в перовскитоподобном слое и упорядочением дополнительных катионов в полостях каркаса.

1. Особенности строения монофосфатных вольфрамовых бронз

В структуре монофосфатных вольфрамовых бронз $\text{A}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ (A — вакансии или Na , Ag , K , Pb) два соседних слоя состава $\text{W}_m\text{O}_{4m}(\text{PO}_2)_2$ могут соединяться двумя способами (рис. 5). В первом случае слои связаны трансляцией; все октаэдры в структуре ориентированы одинаково, на границе слоев образуются полости, соединенные гексагональными окнами. Во втором случае слои связаны поворотом вокруг оси второго порядка, на границах слоев образуются полости, соединенные пентагональными окнами. Таким образом, в зависимости от взаимной ориентации слоев (параллельная или антипараллельная) образуются два

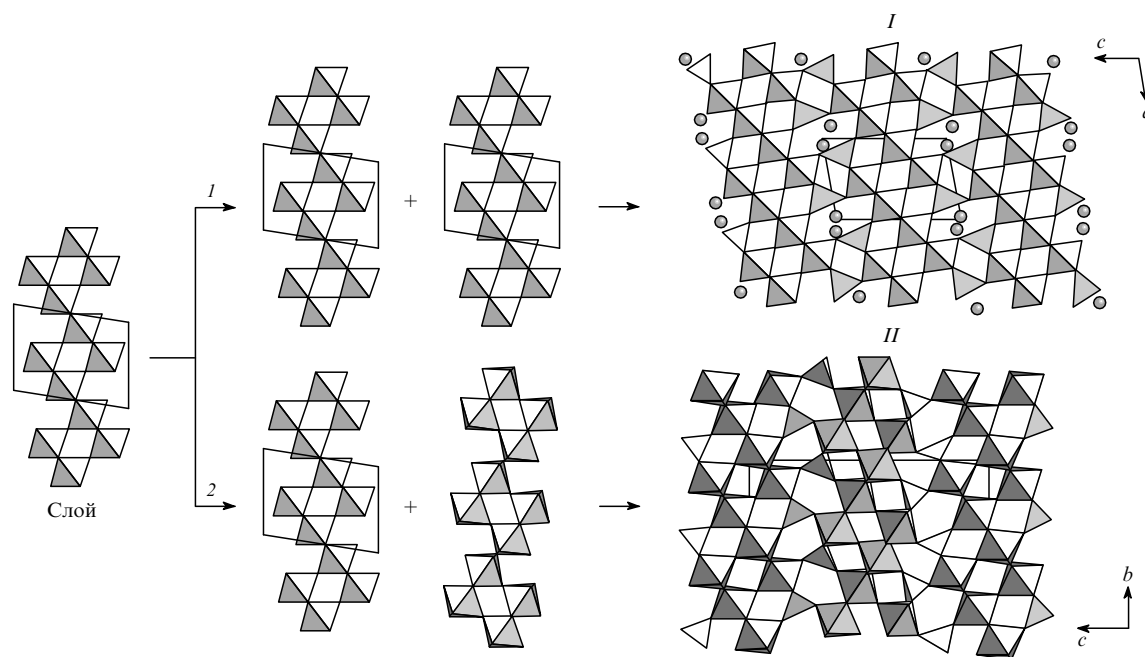


Рис. 5. Параллельная (I) и антипараллельная (2) ориентация слоев в структурах МФВБг (I) и МФВБп (II) с $m = 4$.

семейства монофосфатных вольфрамовых бронз, за которыми закрепились не совсем корректные названия — МФВБ с гексагональными и пентагональными каналами (соответственно МФВБг и МФВБп). В каркасах монофосфатных вольфрамовых бронз присутствуют два типа полостей, различающихся формой и размерами. Полости, ограниченные восемнадцатью атомами кислорода (O_{18}), окружены восемью октаэдрами WO_6 и четырьмя тетраэдрами PO_4 . Внутри слоя из октаэдров расположены перовскитные полости, образованные двенадцатью атомами кислорода (O_{12}), соединенные тетрагональными окнами. Все полученные к настоящему времени структурные данные свидетельствуют о том, что одно- или двухвалентные катионы занимают только позиции в полостях O_{18} , а позиции в полостях O_{12} остаются вакантными.

Кристаллические структуры МФВБп и МФВБг подобны структурам фаз Магнелли, которые содержат перовскитоподобные слои из октаэдров MoO_6 , изоструктурные слоям W_4O_{16} монофосфатных вольфрамовых бронз с $m = 4$. Способы связывания тетраэдрами MoO_4 слоев из октаэдров в γ - и η - Mo_4O_{11} аналогичны способам связывания слоев в МФВБп и МФВБг соответственно.

Интеркаляцию лития и натрия в разнотипные фосфатные вольфрамовые бронзы впервые исследовали авторы работы²⁸. Однако полученные результаты, свидетельствующие о возможности практически полного заполнения перовскитных полостей, требуют подтверждения. К сожалению, структурные исследования полученных бронз авторами не были проведены.

Разнообразие симметрии структур, наблюдаемое для МФВБ, вызвано малыми поворотами октаэдров в перовскитоподобном слое. В отличие от структуры WO_3 , для которой возможны повороты связанных вершинами октаэдров относительно трех кристаллографических осей перовскита, для МФВБ повороты возможны только относительно направления $[001]_{\text{пер}}$. Для фосфатных вольфрамовых бронз, содержащих дополнительные катионы, смещение катионов в полостях каркаса, сопровождающееся изменением формы последних, взаимосвязано с малыми поворотами октаэдров в перовскитоподобном слое. Для бронз $A_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$

($A = K, Na$) малые повороты на угол $\sim 8.5^\circ$ реализуются только в натрийсодержащих соединениях, в то время как в калийсодержащих МФВБг октаэдры в перовскитоподобном слое не повернуты (рис. 6, а). В бронзе $Na_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ с $x < 4$ все октаэдры в линейной цепочке вдоль $[001]_{\text{пер}}$ повернуты в одну сторону, соответственно октаэдры в четырех соседних цепочках повернуты в противоположном направлении (рис. 6, б).

2. Монофосфатные вольфрамовые бронзы с пентагональными каналами в структуре

Большинство представителей ряда МФВБп имеют состав $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$. Структурные особенности бронз этого семейства изучены наиболее полно. Несмотря на то что структура МФВБп с $m = 2$ содержит не слои, а цепи состава

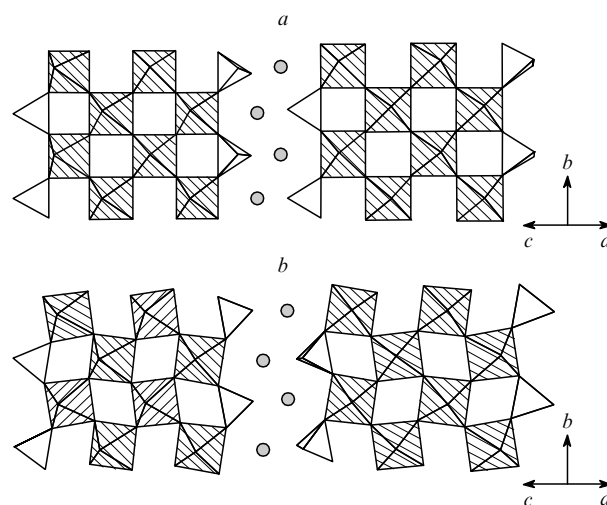


Рис. 6. Цепи $(PO_2)_2(W_4O_{18})$ в структурах $K_x(PO_2)_4(WO_3)_4$ (а) и $Na_x(PO_2)_4(WO_3)_4$ (б).

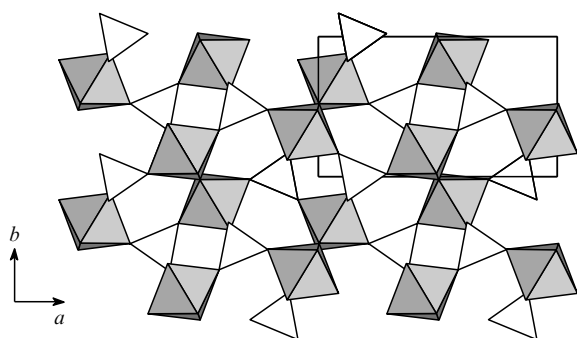


Рис. 7. Проекция кристаллической структуры $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_4$.

$(\text{WO}_5)_\infty$, форма пентагональных окон, образованных двумя тетраэдрами и тремя октаэдрами такая же, как и для остальных МФВБп (рис. 7). Для представителей ряда с одинаковой толщиной слоя из октаэдров параметры элементарной ячейки (в стандартной установке) связаны с параметрами ячейки перовскита следующими соотношениями:

$$a_{\text{МФВБп}} \approx a_{\text{пер}} \sqrt{2}, \quad b_{\text{МФВБп}} \approx b_{\text{пер}} \sqrt{3},$$

$$c_{\text{МФВБп}} \approx K + m a_{\text{пер}} \cos 35^\circ \text{ (см. } ^{68}),$$

$$a_{\text{МФВБп}} \parallel [1\bar{1}0]a_{\text{пер}}, \quad b_{\text{МФВБп}} \parallel [11\bar{1}]a_{\text{пер}}, \quad c_{\text{МФВБп}} \parallel [112]a_{\text{пер}}.$$

Здесь K — константа, учитывающая размер PO_4 -тетраэдра ($K \approx 2 \times 2.45 \text{ \AA}$), 35° — угол между осью $c_{\text{МФВБп}}$ и осью $[001]_{\text{пер}}$. Ячейка, определенная таким образом, имеет орторомбическую симметрию, ее параметры a и b не зависят от значения m , а параметр c линейно возрастает с увеличением m . Значения параметров $a_{\text{МФВБп}}$ ($\sim 5.3 \text{ \AA}$) и $b_{\text{МФВБп}}$ ($\sim 6.55 \text{ \AA}$) близки к удвоенной высоте грани и удвоенной длине ребра октаэдра WO_6 соответственно.

Кроме стандартной установки используют также установку с кристаллографическими осями, параллельными осям перовскита. При чередовании двух слоев различной толщины (m и m') элементарная ячейка бронзы становится моноклинной с параметрами ⁵¹

$$d_{001} = K + 0.5(m + m') a_{\text{пер}} \cos 35^\circ,$$

$$\text{tg} \alpha_{\text{МФВБп}} = \frac{d_{001}}{0.5(m - m') a_{\text{пер}}} \sin 35^\circ,$$

$$c_{\text{МФВБп}} = \frac{d_{001}}{\sin \alpha_{\text{МФВБп}}},$$

$$a_{\text{МФВБп}} = a_{\text{пер}} \sqrt{2},$$

$$b_{\text{МФВБп}} = a_{\text{пер}} \sqrt{3}.$$

Только один представитель ряда МФВБп ($m = 5$) получен в виде двух модификаций: в структуре первой регулярно чередуются слои из четырех и шести октаэдров, вторая содержит одинаковые слои из пяти октаэдров. В структурах остальных МФВБп слои одинаковой толщины, хотя нерегулярное взаимопрораствание фаз с различными значениями m (по данным метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения) реализуется достаточно часто. Вероятность образования фаз взаимопрораствания возрастает с увеличением m .

Наблюдаемое для многих представителей МФВБп понижение симметрии относительно идеального структурного типа связано с возможностью малых поворотов октаэдров и различием способов соединения слоев. Внутри перовскитоподобного слоя реализуется только один тип поворотов, а направление поворотов в двух соседних слоях может быть одинаковым или противоположным. С учетом различий симметрии бронз с четными и нечетными значениями m кристаллизация МФВБп возможна в четырех структурных типах. Параметры элементарной ячейки для МФВБп, структуры которых достоверно установлены методом РСА, приведены в табл. 6.

Большинство структур МФВБп, исследованных методом рентгеновской дифракции на монокристаллах, характеризуются симметрией ниже орторомбической. Для МФВБп с большими значениями m уже при комнатной температуре наблюдаются сателлитные рефлексы, свидетельствующие о проявлении модуляции структуры. Была уточнена модулированная структура $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{20}$ ($m = 10$).⁵⁵ Для структур бронз с малыми значениями m модуляции имеют место только при низких температурах. Так, модулированная структура $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_8$ ($m = 4$) была установлена при 20 К с применением синхротронного излучения. Для всех МФВБп наблюдали малые повороты октаэдров; угол поворота (8°) близок к характерному для WO_3 .⁸⁹

Долгое время считалось, что интеркаляция катионов в матрицу МФВБп невозможна, а в присутствии дополнительных катионов всегда кристаллизуются МФВБг. Только относительно недавно при изучении фазовых соотношений в системах $\text{K}_4(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m} - \text{Na}_4(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m} - (\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ для $m = 4$ и 6 получены первые представители МФВБп состава $\text{Na}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ с $0 \leq x \leq 1$ (выделены в чистом виде лишь для $m = 6$).⁴⁰ Путем интеркаляции одновалентных

Таблица 6. Кристаллографические характеристики $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ($m = 2 - 14$), полученные методом РСА монокристаллов.

Состав	m	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки				Ссылки ^a
			$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	угол, град	
$\text{P}_4\text{W}_4\text{O}_{20}$	2	$P2_1cn$	5.231(3)	6.552(2)	11.117(1)	—	21, 54 (49, 38, 52)
$\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$	4	$P2_12_12_1$	5.285(2)	6.569(1)	17.351(3)	—	50, 51 (15, 23, 38, 81 – 83)
$\text{P}_4\text{W}_{10}\text{O}_{38}$	5	$P2_1/n$	5.283(2)	6.574(39)	20.451(1)	$\beta = 90.40(2)$	50 (23, 38, 84, 86)
$\text{P}_4\text{W}_{10}\text{O}_{38}$	6 + 4	$P2_1$	5.2850(2)	6.5656(2)	20.573(15)	$\alpha = 96.18(1)$	54 (23)
$\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$	6	$P2_12_12_1$	5.2927(1)	6.5604(1)	23.549(3)	—	20 (15, 23, 82, 83, 87, 88)
$\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$	7	$P2_1/n$	5.293(1)	6.571(3)	26.65(2)	$\beta = 90.19(1)$	54 (23, 82, 87, 88)
$\text{P}_4\text{W}_{16}\text{O}_{56}$	8	$P2_12_12_1$	5.2943(1)	6.5534(0)	29.700(4)	—	20 (2, 23, 85)
$\text{P}_4\text{W}_{18}\text{O}_{62}$	9	$P\bar{1}$	5.283(1)	6.571(3)	32.79(2)	$\alpha = 90.0(1),$ $\beta = 90.2(2),$ $\gamma = 89.78(1)$	81 (2, 20, 23, 83, 85)
$\text{P}_4\text{W}_{20}\text{O}_{68}$	10	$P2_1$	5.332(1)	6.551(2)	35.82(2)	$\beta = 90.6(2)$	55 (2, 38, 81, 83, 85)
$\text{P}_4\text{W}_{24}\text{O}_{80}$	12	$P2_12_12_1$	5.312(1)	6.5557(8)	42.196(8)	—	51 (81)
$\text{P}_4\text{W}_{28}\text{O}_{92}$	14	$P2_1/n$	5.321(1)	6.543(2)	48.00(5)	$\gamma = 91.04(2)$	81 (2, 38)

^a Ссылки, приведенные в скобках, содержат альтернативные решения тех же структур (в том числе данные рентгенофазового анализа).

катионов ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}, \text{K}$) в МФВБп синтезированы бронзы состава $A_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$.⁹⁰

Изменения структуры МФВБп с $m \leq 14$ в зависимости от температуры рассмотрены в ряде работ (см., например,^{2,15}). Установлено несколько фазовых переходов при разных температурах, связанных с периодическими искажениями кристаллической решетки. Эти переходы соответствуют аномалиям температурной зависимости электронных свойств.

3. Монофосфатные вольфрамовые бронзы с гексагональными каналами в структуре

Монофосфатные вольфрамовые бронзы с гексагональными каналами имеют состав $A_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ($A = \text{Na}, \text{Ag}, \text{K}, \text{Pb}, \text{Tl}$). В соответствии с общим принципом построения каркаса, симметрия элементарной ячейки не может быть выше моноклинной. Обычно используют установку моноклинной ячейки с осью второго порядка вдоль направления b , параметры ячейки в стандартной установке следующие:²⁵

$$a_{\text{МФВБг}} \approx \sqrt{3} a_{\text{пер}}, b_{\text{МФВБг}} \approx \sqrt{2} a_{\text{пер}}, \\ c_{\text{МФВБг}} \sin \beta \approx 0.5 K + 0.5 m a_{\text{пер}} \cos 35^\circ,$$

$$a_{\text{МФВБг}} \parallel [11\bar{1}]_{\text{пер}}, b_{\text{МФВБг}} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{пер}}, c_{\text{МФВБг}} \parallel [112]_{\text{пер}}.$$

Значения параметров $a_{\text{МФВБг}}$ и $b_{\text{МФВБг}}$ примерно равны 6.55 и 5.3 Å соответственно. Для представителей этого ряда бронз с нечетными значениями m и для большинства соединений, содержащих натрий и свинец, наблюдается удвоение параметра c по сравнению с рассчитанным по приведенной выше формуле. Кристаллографические параметры для МФВБг, полученные на основании данных РСА, представлены в табл. 7.

Величина поворотов октаэдров в МФВБг зависит от размера и содержания дополнительного катиона. Так, для всех соединений $\text{Na}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ с $x < 2$ угол поворота близок к 8.5° , для бронз $\text{Pb}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ с $6 \leq m \leq 10$ угол поворота уменьшается до 6.5° ; в то же время для $\text{Na}_4(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_8$ и $\text{K}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ повороты октаэдров не наблюдаются. Такое различие можно объяснить большим размером ионов калия и отсутствием возможности для перераспределения катионов натрия в полостях каркаса при полном заполнении позиций в $\text{Na}_4(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_8$. Вместе с тем каждое соединение, вероятно, существует в двух формах: высокотемпературной (с неповернутыми октаэдрами) и низкотемпературной (с малыми поворотами октаэдров).

Таблица 7. Кристаллографические характеристики $A_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ ($m = 4-7$) и $A_x(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_{2m}$ ($m = 4-10$), полученные методом РСА монокристаллов.

Состав	m	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки				Ссылки
			a, Å	b, Å	c, Å	угол, град	
Соединения A _x (PO ₂) ₄ (WO ₃) _{2m}							
K _{0.84} P ₄ W ₈ O ₃₂	4	P2 ₁ /m	6.6702(5)	5.3228(8)	8.9091(8)	β = 100.546(7)	8, 13, 16, 25, 53, 58
Na ₄ P ₄ W ₈ O ₃₂	4	P2 ₁ /m	6.6065(2)	5.2711(2)	8.8898(2)	β = 99.5898(2)	91
Na _{1.5} P ₄ W ₁₀ O ₃₈	4	P2 ₁ /c	6.6702(5)	5.277(4)	17.788(11)	β = 99.64(5)	33, 57, 86, 92
K _{2.01} P ₄ W ₁₀ O ₃₈	6	P2 ₁ /m	6.6736(2)	5.3543(3)	11.9005(5)	β = 92.615(3)	25, 41
Na _{1.7} P ₄ W ₁₂ O ₄₄	6	P2 ₁ /c	6.588(2)	5.291(1)	23.775(17)	β = 93.47(4)	37, 56, 57, 86
K _{1.4} P ₄ W ₁₄ O ₅₀	7	A2/m	6.660(2)	5.3483(3)	27.06(5)	β = 97.20(2)	8, 59
						α = 89.62(1)	
Na _{1.7} P ₄ W ₁₄ O ₅₀	7	A $\bar{1}$	6.575(2)	5.304(1)	27.076(3)	β = 96.17(1)	27, 57
						γ = 90.26(1)	
						α = 90.208(6)	
Pb _{0.66} P ₄ W ₁₄ O ₅₀	7	A1	6.6015(3)	5.3156(4)	27.039(2)	β = 96.757(5)	93
						γ = 89.867(5)	
Соединения A _x (P ₂ O ₄) ₂ (WO ₃) _{2m}							
RbP ₄ W ₈ O ₃₂	4	A2/m	10.181(6)	7.519(1)	17.156(4)	β = 113.32(3)	94
KP ₄ W ₁₀ O ₃₈	5	—	11.061(1)	7.500(1)	17.133(2)	β = 93.78(2)	60
RbP ₄ W ₁₀ O ₃₈	5	—	11.091(2)	7.522(2)	17.140(2)	β = 93.78(1)	60
KP ₄ W ₁₂ O ₄₄	6	A2/m	14.006(2)	7.530(2)	17.056(2)	β = 114.30(1)	34, 60
RbP ₄ W ₁₂ O ₄₄	6	A2/m	13.991(3)	7.530(1)	17.122(2)	β = 114.22(1)	61
BaP ₄ W ₁₂ O ₄₄	6	A2/m	14.103(3)	7.494(1)	17.027(5)	β = 114.19(1)	23
KP ₄ W ₁₄ O ₅₀	7	P2 ₁ /c	14.618(4)	7.508(3)	17.098(4)	β = 98.99(2)	34, 60
RbP ₄ W ₁₄ O ₅₀	7	P2 ₁ /c	14.638(4)	7.534(3)	17.070(5)	β = 99.00(2)	60
RbP ₄ W ₁₄ O ₅₀	7	P2 ₁ /c	15.723(4)	7.528(6)	17.118(4)	β = 113.42(2)	62
BaP ₄ W ₁₄ O ₅₀	7	A2/m	14.713(3)	7.484(2)	17.175(7)	β = 99.41(3)	23
KP ₄ W ₁₆ O ₅₆	8	P2 ₁ /c	16.208(8)	7.540(4)	17.087(8)	β = 93.92(4)	22
RbP ₄ W ₁₆ O ₅₆	8	P2 ₁ /c	16.209(11)	7.547(3)	17.095(7)	β = 93.99(4)	22
RbP ₄ W ₁₆ O ₅₆	8	P2 ₁ /c	16.194(3)	7.5438(8)	17.095(4)	β = 93.82(2)	48
BaP ₄ W ₁₆ O ₅₆	8	A2/m	17.910(2)	7.480(2)	17.0606(9)	β = 114.74(1)	27
BaP ₄ W ₁₆ O ₅₆	8	A2/m	18.271(4)	7.491(2)	17.346(4)	β = 117.46(2)	23
TiP ₄ W ₁₆ O ₅₆	8	P2 ₁ /c	16.208(8)	7.540(4)	17.087(8)	β = 93.92(4)	22
KP ₄ W ₁₈ O ₆₂	9	P2 ₁ /c	18.143(2)	7.532(2)	17.120(3)	β = 101.54(1)	60
RbP ₄ W ₁₈ O ₆₂	9	P2 ₁ /c	18.069(2)	7.556(2)	17.163(3)	β = 102.53(2)	60
KP ₄ W ₂₀ O ₆₈	10	P2 ₁ /c	21.386(2)	7.534(2)	16.968(1)	β = 113.57(2)	60
KP ₄ W ₂₀ O ₆₈	10	P2 ₁ /c	19.589(3)	7.5362(4)	16.970(3)	β = 91.864(14)	22
RbP ₄ W ₂₀ O ₆₈	10	P2 ₁ /c	21.395(2)	7.552(3)	17.063(5)	β = 113.93(3)	60
BaP ₄ W ₂₀ O ₆₈	10	A2/m	23.193(4)	7.487(2)	17.175(7)	β = 99.41(3)	23

В настоящее время получены только МФВБг, в которых направление поворотов октаэдров меняется на противоположное от слоя к слою. Так как при малых поворотах октаэдров положение атома кислорода, через который осуществляется соединение слоев, остается практически неизменным, возможно формирование разнообразных фаз взаимопрорастания (слои с различным m , МФВБг и МФВБп), двойников и дефектов.

Октаэдры WO_6 , наиболее удаленные от середины перовскитоподобного слоя в МФВБг, связаны вершинами с тремя PO_4 -тетраэдрами и тремя WO_6 -октаэдрами, следующий за крайним октаэдр — с одним PO_4 -тетраэдром и пятью WO_6 -октаэдрами, остальные WO_6 -октаэдры соединены только друг с другом. Степень искажения октаэдров, в частности разброс длин связей $W-O$, увеличивается от центра слоя к его краям, что коррелирует с увеличением формальной степени окисления атомов вольфрама, рассчитанной на основании данных о длинах связей $W-O$. Среднее число электронов проводимости, напротив, увеличивается при приближении к середине слоя.

Все катионы (натрия, калия, свинца) располагаются в одной части полости O_{18} вблизи фосфатных групп. С увеличением размера катиона удлиняется среднее расстояние $A-O$ (2.68 для Na, 2.74 для Pb и 2.83 Å для K), это изменение связано с искажением перовскитоподобного слоя. Положения катионов натрия и свинца различаются незначительно, уменьшение угла поворота WO_6 -октаэдров для последней структуры связано с увеличением длин связей $A-O$ и стерическим влиянием неподеленной пары электронов, положение которой установлено в работе⁵¹. Для катионов калия характерен наименьший разброс расстояний $K-O$.

Расположение катионов натрия в каркасах МФВБг и МФВБп можно проследить на примере структур $Na_{1.7}(PO_2)_4(WO_3)_{12}$ (см.⁵⁷) и $Na_4(PO_2)_4(WO_3)_8$.⁹¹ Полости O_{18} в МФВБг связаны с четырьмя такими же полостями как большими гексагональными окнами, так и маленькими ромбовидными окнами, ограниченными двумя WO_6 -октаэдрами и двумя PO_4 -тетраэдрами. Полости O_{18} в МФВБп связаны с четырьмя такими же полостями пентагональными окнами. Площадь полостей значительно больше, чем площадь окон. Одна половина полости одинакова для МФВБг и МФВБп, а вторые половины могут быть совмещены поворотом вокруг оси второго порядка. Различие между соответствующими расстояниями $O-O$ для двух полостей O_{18} в среднем составляет $\sim 1.6\%$. В обоих случаях ион натрия связан с атомами кислорода фосфатных групп, обычно его рассматривают как восьмикоординированный (для сравнения с калийсодержащими МФВБ). При этом различия в положении натрия и разброс длин связей $Na-O$ довольно значительны. В бронзе $Na_{1.7}(PO_2)_4(WO_3)_{12}$ ион натрия смещен из центра полости на 1.11 Å, длины четырех связей $Na-O$ находятся в интервале от 2.45 до 2.64 Å, остальных четырех

связей — в интервале от 2.85 до 3.02 Å. В структуре $Na_4(PO_2)_4(WO_3)_8$ наблюдается снижение координационного числа натрия до шести: объединенные ребрами искаженные пентагональные пирамиды NaO_6 образуют зигзагообразные цепи вдоль направления $[010]$ с расстоянием $Na-Na$, равным 3.211 Å (рис. 8).⁹¹ Ион натрия в МФВБп смещен из центра полости O_{18} на 1.5 Å, длины семи связей $Na-O$ находятся в интервале от 2.37 до 2.64 Å, длина восьмой связи равна 2.82 Å.

4. Дифосфатные вольфрамовые бронзы

Дифосфатные вольфрамовые бронзы с гексагональными и пентагональными каналами имеют состав $A_x(P_2O_4)_2(WO_3)_{2m}$ ($A = K, Rb, Cs, Tl, Ba$ и др.) с целыми значениями m ($4 \leq m \leq 10$). В каркасе первого представителя ряда ДФВБ $A_x(P_2O_4)_2(WO_3)_4$ ($A = Rb, Tl, Ba$) бесконечные колонки из октаэдров WO_6 расположены вдоль направления $[001]$ орторомбической ячейки. Октаэдры в колонке соединены как в структуре ReO_3 , колонки связаны между собой дифосфатными группами. Вдоль направления $[001]$ образуются большие восьмиугольные каналы (рис. 9,а), каналы меньшего сечения расположены вдоль направления $[010]$ (рис. 9,б). Для ДФВБ с $m \geq 4$ вдоль направления $[010]$ расположены характерные гексагональные каналы (см. рис. 1,д).

Упорядочение катионов в полостях каркаса изучено⁹⁵ методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей на примере бронзы $Cs_{1-x}(P_2O_4)_2(WO_3)_4$. При 298 К ионы Cs^+ локально упорядочены в решетке в направлении канала, однако корреляция между расположением этих ионов в соседних каналах отсутствует. Периодичность одномерных несоизмеримых концентрационных волн зависит от стехиометрии по Cs^+ . При низких температурах наблюдается увеличение внутриканального упорядочения Cs^+ и появляется межканальное упорядочение. Кинетические эффекты пре-

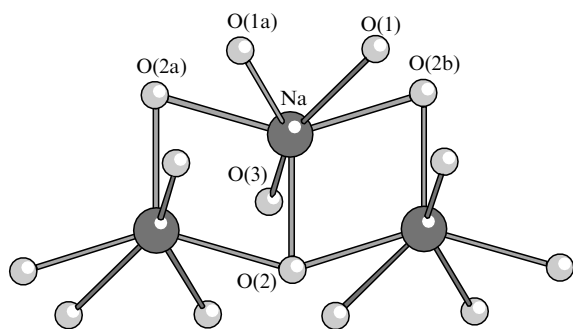


Рис. 8. Цепи $(NaO_5)_\infty$ в структуре $Na_4(PO_2)_4(WO_3)_8$.

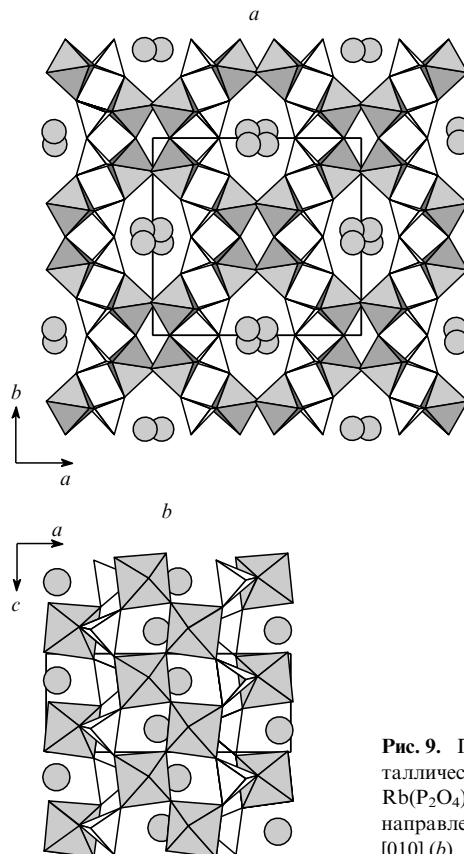


Рис. 9. Проекция кристаллической структуры $Rb(P_2O_4)_2(WO_3)_4$ вдоль направления $[001]$ (а) и $[010]$ (б).

пятствуют дальнейшему трехмерному упорядочению даже при низкой температуре. Из-за сдвига по фазе между концентрационными волнами катионов Cs^+ в разных каналах их электростатическое отталкивание минимально. Существование перехода андерсоновского типа в $\text{Cs}_{1-x}\text{P}_8\text{W}_8\text{O}_{40}$ (при малых значениях x) вследствие изменения степени разупорядочения цезия подтверждается характером температурной зависимости электрофизических свойств.⁹⁵

В структуре $(\text{WO}_3)_6(\text{P}_2\text{O}_4)_2$ три неэквивалентных WO_6 -октаэдра различаются числом связей с другими WO_6 -октаэдрами и PO_4 -тетраэдрами: (5+1), (4+2), (3+3) соответственно. Степень смещения атомов вольфрама из центра тяжести октаэдра и диспропорционирование связей $\text{W}-\text{O}$ в октаэдрах возрастают по мере увеличения числа связей с тетраэдрами. В отличие от всех остальных фосфатных вольфрамовых бронз в каркасе $(\text{P}_2\text{O}_4)_4(\text{WO}_3)_{12}$ зигзагообразные цепи W_6O_{28} связаны в трехмерный каркас не только дифосфатными группами (P_2O_7) , но и непосредственно через атомы кислорода. Структура может быть представлена в виде каркаса типа ReO_3 , в котором один MO_6 -октаэдр из четырех замещен на дифосфатную группу. Бесконечные вдоль направления $[001]$ перовскитоподобные ленты состава W_3O_{14} представлены на рис. 10. Вдоль направления $[001]$ располагаются два типа каналов: пентагональные и искаженные гексагональные (рис. 11). В структуре можно выделить три типа соединенных гранями полостей, ограниченных 13, 14 и 15 атомами кислорода. Полости O_{13} образованы шестью WO_6 -октаэдрами и тремя PO_4 -тетраэдрами, а полости O_{14} — шестью октаэдрами и двумя дифосфатными группами. Удлиненные полости O_{15} образованы пятью октаэдрами и тремя дифосфатными группами. Наряду с этим существуют также перовскитоподобные полости O_{12} .

Параметры элементарной ячейки ДФВБг с $m > 6$ в стандартной установке для четных представителей ряда составляют⁶⁴

$$a_{\text{ДФВБг}} \approx K + 0.5 a_{\text{пер}} m,$$

$$b_{\text{ДФВБг}} = 2 a_{\text{пер}},$$

$$c_{\text{ДФВБг}} = \sqrt{2} a_{\text{пер}},$$

где $K \approx 2.6 \text{ \AA}$, $\beta \approx 116.6^\circ$.

Следует отметить, что только параметр a зависит от m и связан с толщиной слоя. Для нечетных представителей ряда параметры ячейки следующие:⁶⁸

$$a_{\text{ДФВБг}} \approx K + a_{\text{пер}}[1 + 0.25(m-1)^2],$$

$$b_{\text{ДФВБг}} = 2 a_{\text{пер}},$$

$$c_{\text{ДФВБг}} = \sqrt{2} a_{\text{пер}},$$

где $K \approx 2.6 \text{ \AA}$, $\beta \approx 116 - \omega$, $\omega = \arctg[2/(m+1)]$.

Регулярная упаковка слоев одинаковой толщины вдоль направления a приводит к моноклинной симметрии струк-

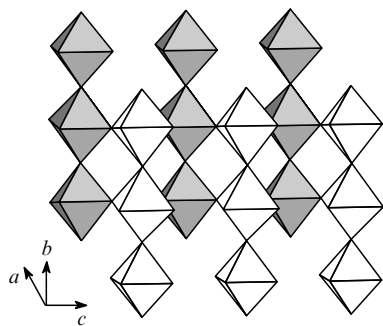


Рис. 10. Цепи состава $(\text{W}_3\text{O}_{14})_\infty$ в структуре $(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_6$.

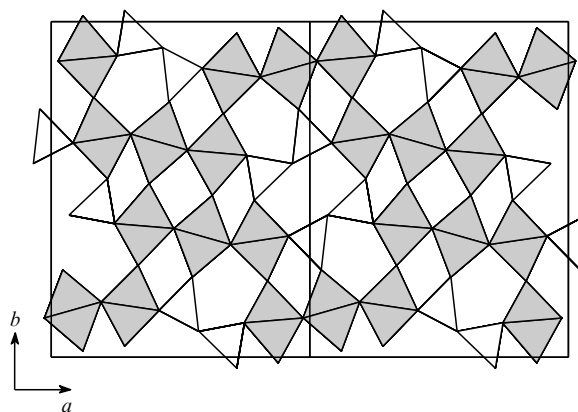


Рис. 11. Проекция кристаллической структуры $(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_6$ вдоль направления $[001]$.

туры. Параметры элементарной ячейки ДФВБг, полученные на основании данных РСА и рентгенофазового анализа, представлены в табл. 7.

Дифосфатные вольфрамовые бронзы с пентагональными каналами не были синтезированы как отдельные фазы, однако их микрокристаллы, содержащие непараллельные домены со структурой типа ReO_3 различной толщины (с большими значениями m), были обнаружены методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Нулевым представителем этого класса ДФВБ с $m = 2$ можно считать дифосфат вольфрама WP_2O_7 (см.⁹⁶), содержащий изолированные октаэдры, в каркасе которого присутствуют зигзагообразные каналы с пентагональными окнами.

5. Дефекты в структуре фосфатных вольфрамовых бронз

Фосфатные вольфрамовые бронзы интенсивно изучают методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Этим методом нельзя обнаружить небольшие искажения полиэдров в реальной структуре относительно идеального структурного типа, однако можно установить нестехиометрические дефекты, фазы взаимопрорастания, домены, изменение содержания дополнительных катионов в каналах каркаса.

Дефекты, наблюдаемые в МФВБ, могут быть разделены на две группы. Дефекты первой группы обусловлены распределением плоскостей из фосфатных групп относительно слоев из WO_6 -октаэдров, дефекты второй группы обусловлены распределением групп PO_4 в фосфатных плоскостях.

На электронных микрофотографиях МФВБ с $m = 4 + 6$ и $m > 12$ обычно наблюдают фазы взаимопрорастания различных представителей семейства; бронзы с $m > 13$ не синтезированы как регулярные монокристаллы и соединение с $m = 5$ проявляет необычное для фосфатных бронз поведение.^{23, 59, 64, 86} Как правило, в дефектном слое число октаэдров близко к таковому в основной фазе. Формирование фаз взаимопрорастания наблюдается как в фосфатных,^{36, 37, 59, 64} так и в оксидных бронзах, в которых возможен кристаллографический сдвиг.

В кристаллах МФВБг наблюдаются⁵⁷ дефекты роста двух видов — с разделением кристалла на две области и рост малых доменов различной толщины на кристаллических гранях. Часто эти домены немного дезориентированы относительно основной части кристалла и отделены от нее четкой границей. В некоторых случаях малые домены плохо закристаллизованы или вообще аморфны.

Была предложена модель связи между такими доменами через когерентную границу,⁵⁷ включающую тетраэдры PO_4 , группы P_2O_7 в заслоненной конформации (подобные обнаруженным в структуре $(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_6$ (см.⁹⁷)) и соединенные ребрами октаэдра WO_6 . Граница приблизительно параллельна гексагональному каналу. Такая модель не может рассматриваться как единственно возможная, однако ее составляющие элементы — группы PO_4 , P_2O_7 и соединенные ребрами WO_6 -октаэдра — возникают на всем протяжении междоменной границы.

Изменение порядка чередования тетраэдров PO_4 и октаэдров WO_6 приводит к дефектам двух типов. Для первого типа характерно появление дополнительных гексагональных или пентагональных каналов. Такие каналы наблюдаются в перовскитоподобных слоях, содержащих более 13 октаэдров,²³ и возникают только в части слоя. Их контраст немного отличается от контраста матрицы (из-за искажений в области каркаса), граничащей с дефектом, однако содержание катионов в таких каналах точно установить нельзя. Если дополнительные каналы в кристаллах проходят через весь слой, то в матрице с большим значением m появляются два смежных слоя с малыми значениями m . Такой тип дефектов установлен только в натриевых МФВБг.

Дополнительные пентагональные каналы, характерные для МФВБп, могут возникать на границе двух доменов в МФВБг, отличающихся ориентацией WO_6 -октаэдров; аналогично гексагональные каналы, характерные для МФВБг, могут возникать на границе двух доменов в МФВБп. Относительно редко наблюдается дефект сдвига в направлении, перпендикулярном направлению каналов.

Для калиевых и натриевых МФВБг при относительно большом содержании щелочного металла — $x \approx 2$ (К) и $x = 3$ (Na) наблюдаются локальные вариации в концентрации катионов, приводящие к деформации каркаса и проявляющиеся в периодическом изменении контраста гексагональных каналов.

Природа катиона в гексагональных каналах влияет на диапазон гомогенности МФВБг и на их строение. Натрий-содержащие МФВБг более устойчивы, чем калийсодержащие. Для натриевых бронз характерно большее разнообразие дефектов, стабилизировано соединение с $m = 5$.

Ряд дифосфатных вольфрамовых бронз $\text{Ba}_x(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_{2m}$ изучен методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Согласно результатам исследования методом электронной дифракции, у барий-содержащих ДФВБ, в отличие от ДФВБ, содержащих катионы щелочных металлов, существует А-тип решетки Браве, присутствуют сверхструктурные отражения и выше стабильность. Указанные различия обусловлены значительной ковалентной составляющей связей бария с атомами кислорода каркаса. Многие из кристаллов $\text{Ba}_x(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_{2m}$ характеризуются беспорядочными сростками; для бронз с $m = 8, 9$ наблюдались упорядоченные сростки.

IV. Электронное строение

Электронную структуру фосфатных вольфрамовых бронз определяли с использованием расширенного метода Хюкеля. Этот полуэмпирический метод не позволяет производить надежную оптимизацию геометрии рассчитываемых кристаллов, хотя более или менее удовлетворительно описывает их энергетические зоны. Методология исследования основана на анализе модельных (конечных и бесконечных) фрагментов кристалла по мере их усложнения. Для уточнения расчета электронного строения используют полученную информацию о зонной структуре модельных систем совместно со структурными данными для реальных соединений.

1. Расчеты электронной структуры дифосфатных вольфрамовых бронз

Первый представитель ряда ДФВБ $\text{Cs}_{0.5}(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_4$ с $m = 2$, структура которого содержит изолированные цепи состава W_4O_{18} , как ожидается, должен иметь квазиодномерные электронные свойства. На каждый атом вольфрама в соединении в среднем приходится 1.125 d-электрона, а на блок W_4O_{18} — 4.5 d-электрона. t_{2g} -Уровни для $\text{Cs}_{0.5}(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_4$ в основном идентичны таковым для идеальной цепи W_4O_{18} . Наличие двух цепей в элементарной ячейке вызывает удвоение зон с малым расщеплением в каждой паре зон. Основная особенность t_{2g} -зон для $\text{Cs}_{0.5}(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_4$ состоит в том, что уровень Ферми пересекает заполненную на четверть одномерную делокализованную зону, а выше и ниже уровня Ферми расположены соответственно полностью заполненная локализованная и незаполненная делокализованная зоны.^{7, 68}

Электронная структура $\text{Cs}_{0.5}(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_4$ (см.^{7, 66, 67}) подобна электронной структуре литиевой бронзы $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. В обоих соединениях d-электроны локализованы в пределах цепей M_4O_{18} ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$). При этом способы сочленения цепей различаются: их связывают дифосфатные группы в первом случае и цепи состава Mo_4O_{14} (из соединенных вершинами октаэдров MoO_6 и тетраэдров MoO_4) — во втором случае. Цепи W_4O_{18} в $\text{Cs}_{0.5}(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_4$ слабее экранированы, чем цепи Mo_4O_{18} в $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, так что в них электроны проводимости более чувствительны к электрическим полям, созданным катионами.

Таким образом, упорядочение и разупорядочение катионов цезия может влиять на проводимость бронз, при этом частичное межканальное упорядочение катионов наблюдается при температуре, близкой к температуре перехода металл — полупроводник. Возможно, что увеличение удельного сопротивления при 24 К связано с ВЗП, возникающей в результате заполнения одномерных зон на одну четверть.⁷ С увеличением электронной плотности в частично заселенных делокализованных зонах упомянутое экранирование возрастает, и чувствительность электронов проводимости к электрическим полям, созданным катионами, уменьшается. Для фаз $\text{Ti}_x\text{Cs}_y(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_4$ ($x + y > 0.5$), изоструктурных $\text{Cs}_{0.5}(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_4$, с увеличением суммы $x + y$ исчезает высокотемпературный максимум удельного сопротивления при 160 К, относящийся к переходу в состояние с ВЗП.⁷

Трехмерный каркас $(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_6$ (ДФВБ с $m = 3$) содержит систему соединенных вершинами октаэдров WO_6 : зигзагообразные цепи состава W_6O_{28} связаны октаэдрами $\text{W}'''\text{O}_6$. Согласно структурно-групповому анализу длин связей $\text{W}-\text{O}$ по Захариасену степени окисления атомов вольфрама W' , W'' , W''' составляют 5.19, 5.10 и 5.71 соответственно. Зонная структура каркаса $\text{W}_{12}\text{O}_{48}$ подобна зонной структуре изолированной цепи W_6O_{28} , за исключением делокализованных зон π -типа в $\text{W}_{12}\text{O}_{48}$, пересекающих уровень Ферми во всех трех направлениях. Таким образом, орбитали π -типа октаэдров $\text{W}'''\text{O}_6$ обеспечивают взаимодействие этого типа не только в пределах цепей, но и между ними. Следовательно, бронза $(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_6$ должна проявлять трехмерную металлическую проводимость, что подтверждено экспериментально. В соответствии с анализом по Захариасену, частично заполненные делокализованные зоны в значительной степени образованы орбиталями атомов вольфрама W' и W'' .

Рассматриваемая бронза $(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_6$ существенно отличается от пурпурной бронзы $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ числом d-электронов в цепи M_4O_{18} ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$): в $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ для цепи M_4O_{18} имеется 5.8 электронов на формульную единицу и более низкие зоны полностью заполнены, а в вольфрамовой бронзе — только четыре электрона и обе зоны (π и δ)

частично заполнены. В соответствии с расчетами $(\text{P}_2\text{O}_4)_4(\text{WO}_3)_{12}$ будет вести себя подобно одномерному металлу, если при заполнении зон дополнительными электронами уровень Ферми окажется выше π -зоны. Согласно экспериментальным данным, бронзы $(\text{Li}, \text{Na})_x(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_6$ ($x < 0.5$), содержащие до 5 электронов на формульную единицу в обеих (π и δ) зонах,^{7,67} проявляют металлическую проводимость в трех направлениях. Таким образом, для систем $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ и $(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_6$ структурно-групповой анализ дает сходное распределение d-электронов, но разные значения удельной электропроводности. Это обусловлено тем, что два типа зон с различной размерностью отвечают одной и той же энергии. В таких случаях размерность электропроводности будет сильно зависеть от заполнения зон.

Слои, построенные из связанных вершинами октаэдров WO_6 , для ДФВБ с $m = 4$ подобны слоям Mo_4O_{15} в фазе Магнелли Mo_8O_{23} . Однако в этих структурах слои соединяются по-разному: в ДФВБ — дифосфатными группами, а в Mo_8O_{23} — цепями состава Mo_4O_{14} (связанные ребрами октаэдры MoO_6). Реальные структуры ДФВБ более сложные, так как соединение слоев октаэдров WO_6 группами P_2O_7 приводит к малым искажениям октаэдров и к элементарной ячейке, в четыре раза большей, чем элементарная ячейка идеального слоя W_4O_{15} . Средняя валентность, отвечающая степени окисления вольфрама, в ДФВБ увеличивается с толщиной слоя и для $(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_{2m}$ составляет $[6 - (8 + x)/4m]$. При $m = 4$ число d-электронов, приходящихся на один атом вольфрама, составляет 0.625. Оно близко к значению 0.5, рассчитанному для атомов молибдена в слое Mo_4O_{15} структуры Mo_8O_{23} . Следовательно, как структура, так и электрические свойства этих двух систем сходны. В дифосфатных вольфрамowych бронзах (в отличие от Mo_8O_{23}) отсутствует чередование коротких и длинных связей $\text{O} - \text{Mo} - \text{O}$ по направлению b , и все три t_{2g} -орбитали вольфрама могут образовывать t_{2g} -зоны с низкой энергией.

Рассчитана также зонная структура идеальной цепи W_4O_{17} и слоя W_4O_{15} . Для цепи состава W_4O_{17} нижними энергетическими состояниями d-типа являются четыре локализованные связывающие δ -зоны, образованные $x^2 - y^2$ -орбиталями, и 8 делокализованных π -зон. Четыре из делокализованных зон практически вырождены. В случае слоя состава W_4O_{15} дисперсионные соотношения для t_{2g} -зон вдоль цепи W_4O_{17} аналогичны рассчитанному для отдельной цепи, за исключением расщепления четырех вырожденных зон на две группы. Орбитали $x^2 - y^2$ могут участвовать в π -антисвязывающем взаимодействии между цепями и, следовательно, образовывать зону, делокализованную вдоль направления c . Кроме того, существуют зоны, возникающие за счет антисвязывающего взаимодействия d-орбиталей металла с р-орбиталями кислорода вдоль направления b .

Рассчитанный уровень Ферми для 2.5 электронов в элементарной ячейке пересекает зоны δ - и π -типа, возникающие из-за взаимодействия атомных орбиталей соответственно вдоль осей c и b .⁷ Следовательно, система должна вести себя подобно двумерному металлу, т.е. проявлять металлическую проводимость вдоль двух направлений. Однако из-за характера пересечения уровнем Ферми этих зон электропроводность по направлению b будет больше, чем по направлению c . Следует отметить, что двумерный металлический характер этой системы обусловлен существованием двух одномерных зон в двух взаимно перпендикулярных направлениях, а реальные двумерные зоны в системе отсутствуют.

Зонные структуры, рассчитанные для реальных слоев $\text{W} - \text{O}$ в $\text{Rb}_2(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_8$, $\text{Rb}_{0.9}(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_{12}$, $\text{Rb}_{0.87}(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_8$, качественно сходны с зонными структурами для идеального слоя $\text{W} - \text{O}$, более сложное строение зон может быть следствием увеличения элементарной ячейки

(удвоение параметров b и c). Следовательно, все эти системы должны быть двумерными металлами с наибольшей электропроводностью по направлению b , что соответствует экспериментальным данным.

Некоторые зоны имеют плато, находящееся очень близко к уровню Ферми, что свидетельствует о высоких значениях плотности состояний для них. Заселенность уровня Ферми $n(E_F)$ может быть изменена путем повышения или понижения его энергии. Рост $n(E_F)$ может быть причиной наблюдаемого увеличения удельной электропроводности как электронодефицитных, так и электроноизбыточных систем $\text{K}_x\text{Rb}_y(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_{12}$ ($x + y < 1$) и $\text{KSn}_x(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_{12}$ ($x > 0$) соответственно, по сравнению с удельной электропроводностью $\text{K}(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_{12}$.^{66,67} Однако предложенная теоретическая модель⁶⁶ предсказывает повышение удельной электропроводности только для электронодефицитных систем состава $\text{A}_{1-x}(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_{14}$ ($x > 0$).

2. Расчеты электронной структуры монофосфатных вольфрамowych бронз

Электронные свойства $\text{P}_4\text{W}_4\text{O}_{20}$ отличаются от электронных свойств других МФВБ с $m > 2$. В кристаллической структуре $\text{P}_4\text{W}_4\text{O}_{20}$ нет перовскитоподобных слоев, а есть лишь зигзагообразные цепи состава W_2O_{10} из октаэдров, соединенных вершинами. Литий-молибденовая бронза $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ содержит сходные цепи Mo_2O_{11} . Рассчитанная схема энергетических уровней для $\text{P}_4\text{W}_4\text{O}_{20}$, как и для $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, состоит из локализованных (в плоскостях ab) и делокализованных (вдоль оси c) t_{2g} -зон, образованных в результате взаимодействия d-электронов вольфрама. На t_{2g} -зоны приходится два d-электрона (два атома вольфрама(V) в цепи W_2O_{10} в расчете на элементарную ячейку). Последняя зона заполнена примерно на половину, а почти вырожденные локализованные зоны — на четверть. На основании расчетов были предсказаны магнитный момент, создаваемый электронами в узких зонах, а также металлические свойства соединения и его электронная нестабильность.

Перовскитоподобные слои в МФВБ с $m > 2$ характеризуются неоднородным распределением d-электронов, концентрация которых возрастает от середины слоя к его краям.

Монофосфатные вольфрамowe бронзы обладают двумерными металлическими свойствами, как и их структурные аналоги γ - и η - Mo_4O_{11} . Транспортные свойства и электронные нестабильности для слоев $\text{W} - \text{O}$ и $\text{Mo} - \text{O}$ в фазах Магнелли различны. Последние содержат большее число d-электронов из-за различия в степени окисления атома, находящегося в тетраэдрическом окружении, — Mo(VI) в фазах Магнелли и P(V) — в МФВБ. Изменение топологии поверхности Ферми в зависимости от числа d-электронов в элементарной ячейке и толщины перовскитоподобного слоя исследовано в работе⁷. Электронная структура зон в МФВБ была рассчитана расширенным методом Хюккеля с использованием модифицированного приближения Вольфсберга — Гельмгольца.^{6,7}

Электронные зонные структуры различных МФВБ близки и подобны структуре зон, рассчитанной для идеального слоя, который состоит из правильных октаэдров WO_6 . В качестве такого слоя можно рассмотреть, например, слой состава W_4O_{16} с расстояниями $\text{W} - \text{O}$ 1.916 Å. Средняя степень окисления атомов вольфрама в $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ равна $(6m - 2)/m$. Следовательно, каждый слой из WO_6 -октаэдров содержит два d-электрона на одну элементарную ячейку независимо от значения m . Для бронз $\text{A}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$, включающих одновалентные катионы, каждый такой слой содержит в элементарной ячейке $(2 + x/2)$ электронов, заполняющих t_{2g} -зоны.⁶⁷ Фазам Магнелли γ - и η - Mo_4O_{11} соответствует значение $N = 4$, для $\text{A}_2(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ $N = 3$, а

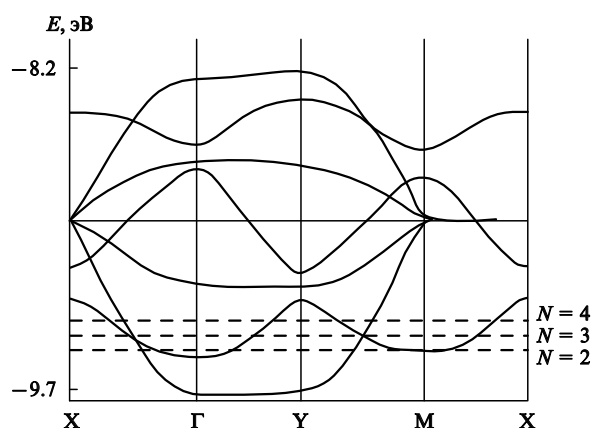


Рис. 12. Дисперсионные кривые для t_{2g} -зон в идеальном слое состава W_4O_{16} .

Пунктирные линии соответствуют уровню Ферми при различных значениях чисел d-электронов в элементарной ячейке (N).

для МФВБп $N = 2$. В тех случаях, когда $N \leq 4$, частично заполнены только две нижние зоны, из них первая будет одномерной, а вторая, состоящая из двух подзон, — двумерной.

3. Поверхности Ферми

Для идеального одномерного металла поверхность Ферми (ПФ) состоит из двух параллельных плоскостей, разделенных волновым вектором Ферми $2k_F$. При переходе Пайерлса такая ПФ разрушается (переход металл–диэлектрик). Для квазидвумерных (2D) проводников ПФ более сложная.¹⁰ В этом случае при переходе Пайерлса ПФ разрушается не полностью, и наблюдаются переходы типа металл–металл. Переходы в состояние с ВЗП или между двумя состояниями с ВЗП осуществляются вследствие взаимодействия фона и энергетических состояний электронов проводимости. Пред-

перходные явления, наблюдаемые в МФВБп выше температуры перехода Пайерлса (T_P), свидетельствуют о том, что нестабильность типа ВЗП обусловлена квазиодномерным характером электронной структуры соединений. Большие плоские участки ПФ, которые включают зоны различной ориентации, могут быть рассчитаны в приближении расширенного метода Хюкелля.^{6, 7, 10} На основании экспериментального изучения рентгеновского диффузного рассеяния были определены^{14, 17–19, 47, 81, 98–106} векторы Ферми для каждой квазиодномерной части ПФ (табл. 8).

Изображение ПФ впервые получено с помощью метода фотоэмиссионной УФ-спектроскопии высокого разрешения для МФВБп ($4 \leq m \leq 12$).¹⁰⁴ Поверхность Ферми $(PO_2)_4(WO_3)_8$ содержит квазиодномерные зоны,^{104, 107} что согласуется с результатами проведенных ранее вычислений зонной структуры.^{66, 67, 108}

V. Электрофизические свойства

Электрические и магнитные свойства полиморфных модификаций МФВБп с $m = 2$ (α - и β -фазы $(PO_2)_4(WO_3)_4$) впервые исследованы в работе⁴⁹. Обе фазы проявляют полупроводниковые свойства в интервале температур 77–420 К, причем моноклинная β -фаза характеризуется более высокой удельной электропроводностью. Результаты предварительных измерений намагниченности образцов в интервале температур 77–500 К, проведенных на поликристаллах как α -, так и β -фаз, показали наличие локальных магнитных моментов.

В работе⁵² экспериментально изучены магнитная восприимчивость (2–300 К, в полях 5000 Гс) и удельное электрическое сопротивление (50–390 К) ориентированных монокристаллов МФВБп, которое в исследованном интервале температур имеет полупроводниковый характер. При 298 К сопротивление вдоль разных кристаллографических осей составляет: $R_c = 5 \cdot 10^{-3}$, $R_b = 4 \cdot 10^{-2}$, $R_a = 1 \cdot 10^{-1}$ Ом·см, при $T < 50$ удельное сопротивление $\geq 10^4$ Ом·см. Измерения эффекта Зеебека при 300 К показали, что основными носителями заряда являются электроны (n -тип проводимости). Отмечено, что вдоль оси c предсказан металлический тип проводимости, а экспериментально установлен полупровод-

Таблица 8. Температуры переходов Пайерлса и модуляционные волновые векторы для ряда МФВБп.

m	T_P , К		Модуляционный волновой вектор $q^{(m)}$ (см. ^а)	Ссылки
	T_{P1}	T_{P2}		
4	80(1)	52(1)	$q_1^{(4)} = [0.330(5), 0.295(5)]$, $q_2^{(4)} = [0.340(5), 0.000(5)]$	14, 47, 99–102, 104, 106
5	83(5)	60(2)	$q_1^{(4)} = [0.32(1), 0.29(1), 0.0(1)]$, $q_2^{(4)} = [0.36(1), 0.00(5), 0.0(1)]$	98
4+6	158(2)	—	$q_1^{(4)} = [0.330(5), 0.295(5)]$, $q_2^{(4)} = [0.33(4), 0.00(4)]$	103, 104
6	120(1)	62(1), ~ 30 ^b	$q_1^{(6)} = [0.385(5), 0.000(5)]$, $q_2^{(6)} = [0.310(5), 0.295(5)]$, $q_3^{(6)} = [0.29(2), 0.11(2)]$	14, 18, 33, 100–102, 104, 106
7	183–188	47–60	$q_1^{(7)} = [0.260(3), 0.073(3), 0.27(5)]$, $n = 1–7$	18, 19, 100, 101, 104, 106
	188(1)	60(1)	$n q_2^{(7)} = n[0.12(1), 0.03(1), 0.15(5)]$, $n = 1, 3, 5$	
8	≈ 220	~ 200	$q_1^{(8)} = [0.47(2), 0.02(1), 0.15(10)]$, $n q_2^{(8)} = n[0.19(2), 0.03(1), 0.15(5)]$, $n = 1–6$ (см. ^с)	104, 105
9	565(5)	330(5)	$q_0^{(9)} = [0.50(1), 0.00(1), 0.0(2)]$, $q_1^{(9)} = [0.17(1), 0.00(1), 0.0(2)]$	104, 105
10 (см. ^д)	≈ 450	—	$q^{(10)}(300\text{ К}) = [0.43(1), 0.00(1), 0.0(1)]$, $q^{(10)}(300\text{ К}) = [0.14(1), 0.00(1), 0.0(1)]$	47, 104
11	560(5)	—	$n q^{(11)}(T) = 1, 2, 3$; $q^{(11)}(300\text{ К}) = [0.43(1), 0.00(1), 0.0(1)]$	81
12	535(5)	500(5)	$q_1^{(12)} = [0.12(1), 0.00(2), 0.0(2)]$, $q_0^{(12)} = [0.50(1), 0.00(1), 0.5(2)]$	47, 104, 105
13	550(5)	—	$n q_1^{(13)} = [0.053(8), 0.016(10)]$, $n = 1, 2$;	17, 104, 105
	510(5)	—	$q_0^{(13)} = [0.50(1), 0.00(1), 0.0(2)]$, $q_2^{(13)} = [0.178(8), 0.145(10)]$	
	160(10)	—		
14	$\approx 695–730$	—	$q_0^{(14)} = [0.50(1), 0.00(1), 0.5(2)]$	104, 105

^a Представлен в единицах обратной ячейки. ^b Значение T_{P3} . ^c В случае ближнего порядка в кристалле. ^d Кристалл легирован 0.2% Ge.

никовый тип (хотя значение удельной электропроводности при 298 К близко к значению, характерному для металлов).

В соответствии с температурной зависимостью магнитной восприимчивости (χ) в образцах возникает антиферромагнитное упорядочение при 15 К. В интервале температур 50–300 К зависимость $1/\chi$ от T подчиняется закону Кюри–Вейсса с $\theta = -34.6$ К. Эффективный магнитный момент в этом диапазоне температур составляет $0.88 \mu_B$. Значительное отклонение этой зависимости от линейной при $T < 50$ К связано, вероятно, с изменением типа магнитного обменного взаимодействия при структурном фазовом переходе.

Установлена значительная анизотропия температур Нееля (T_N): в направлении b ($T_N \approx 16$ К), в направлении c ($T_N \approx 20$ К), вдоль направления a при низких температурах на температурной зависимости χ наблюдается плато с $\chi_{\max} = 1.12 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ при 4.6 К. С учетом довольно низкой энергии активации проводимости (в направлении a $E_a = 0.084$ эВ при 50–200 К) для описания электропроводности можно использовать прыжковый механизм движения малых поляронов в узких зонах проводимости, полученных перекрытием 5d-орбиталей вольфрама и 2p-орбиталей кислорода.

Кристаллическая структура монофосфатной вольфрамовой бронзы $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_4$ образована изолированными цепями октаэдров WO_6 с наиболее низкой для данного класса соединений степенью окисления вольфрама. Вдоль цепей $(\text{WO}_5)_\infty$ (в направлении оси c) намагничивание значительно ниже, а удельная электропроводность выше, чем в направлении других осей.

В бронзе не исключено наличие электронной неустойчивости типа ВЗП. Высокая (полуметаллическая) удельная электропроводность при 298 К вдоль одномерных цепей, построенных из октаэдров WO_6 , предполагает переход в металлическое состояние, т.е. к неустойчивости типа ВЗП при $T > 390$ К, как предсказано в работе ¹⁰⁹.

В настоящее время наиболее интенсивно изучают свойства бронз $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ со значением m в пределах от 4 до 14.^{3, 10, 88, 99} Установлено, что критические температуры для перехода Пайерлса, как и удельное сопротивление при комнатной температуре, увеличиваются при утолщении слоя WO_6 -октаэдров, что согласуется с простыми моделями, предложенными для монофосфатных вольфрамовых бронз с $m = 4$ –12.^{16, 84, 98} В то же время МФВБп с $m = 4$ и 6 считают типичными представителями соединений, проявляющих эффект ВЗП, а для соединений с $m = 7$ установлены аномалии электрофизических свойств.

Электрофизические свойства бронз $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ непосредственно связаны с характером поверхности Ферми, вместе с тем в ряде работ учитывается роль электрон-фононного взаимодействия. Так, довольно высокое значение удельного сопротивления при комнатной температуре следует отнести к увеличению вклада электрон-фононного (или электрон-электронного) взаимодействия, что может быть связано с присутствием в ВЗП сателлитов, которые отвечают несинусоидальной модуляции ВЗП. С учетом этого для описания электрофизических свойств некоторых фосфатных вольфрамовых бронз следует применять биполяронную модель, а не традиционную модель ВЗП.¹¹⁰

Данные, полученные для бронз с $m = 10, 12$, указывают на повышение критических температур перехода в состояние с ВЗП с увеличением значения m . Следует отметить, что при выращивании кристаллов использовали стеклообразующие оксиды. При этом происходило включение в кристаллы некоторых примесей (например, германия). Вследствие различия электронных структур примеси и атомов основных компонентов возможно изменение плотности состояний на уровне Ферми. Авторами работы ⁴⁷ предполагается замещение тетраэдрических позиций $\text{Ge} \leftrightarrow \text{P}$; мы считаем, что

вероятно замещение $\text{Ge} \leftrightarrow \text{W}$,³⁸ хотя концентрация примесей достаточно низка и существенных изменений температур перехода в состояние с ВЗП при этом не ожидается.

Увеличение удельного сопротивления при комнатной температуре с ростом m сопоставимо с уменьшением концентрации носителей, оцененной на основе простой модели Друде. Подобная оценка показала, что среднее число электронов в образцах составляет $7 \cdot 10^{27}$ и $3 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ для $m = 4$ и 12 соответственно. Однако это обстоятельство не может объяснить стократного увеличения удельного сопротивления в интервале температур от 4 до 300 К и, несомненно, свидетельствует об ограничении применимости к рассматриваемым кристаллам зонной теории. Это подтверждает величина удельной электропроводности данных кристаллов при комнатной температуре ($\sigma_{300 \text{ К}} = 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$ для $m = 12$), которая близка к минимально возможной для проводимости металлического типа. Отметим, что для описания электрофизических свойств соединений ряда $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ с большими значениями m могут быть использованы представления теории ферми-указности.¹⁰⁸

Для монокристаллов указанных бронз с $7 < m \leq 12$ показано, что температуры пайерлсовских переходов, а также удельное сопротивление при комнатной температуре увеличиваются с ростом m , как и ожидается в соответствии с описанными в литературе моделями. Измерения интенсивности дифракционных сателлитов ВЗП для $m = 7$ показали существование двух переходов: с $T_{P1} = 183$ –188 К и $T_{P2} = 47$ –60 К. Температуры переходов зависят от метода получения монокристаллов (химические транспортные реакции или твердофазный синтез) и чистоты исходных компонентов. Переход T_{P1} , сопровождающийся существенным изменением удельного сопротивления, вероятно, является фазовым переходом первого рода.⁸⁸

При $T \leq 180$ К наблюдается значительный гистерезис на зависимостях сопротивления и интенсивности сателлитов ВЗП от температуры. Это показывает, что состояние с ВЗП, полученное ниже T_{P1} , метастабильно. Влияние низкотемпературного перехода на транспортные свойства соединения наблюдается лишь с возникновением магнетосопротивления при 6 Тл. Данный переход обнаружен в процессе измерения удельной теплоемкости с использованием релаксационного метода.¹⁷ Энтальпия и энтропия этого перехода в состояние с ВЗП составляют $\Delta H_{P2} = 220 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S_{P2} = 5.5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ соответственно.

Для $m = 9$, согласно дифракционным рентгеновским данным, найдено два семейства сателлитов ВЗП при $q_1 = a^*/2$ ($T_{P1} \approx 445$ К) и $q_2 = a^*/3$ ($T_{P2} = 324$ К).⁸⁵ Температурные зависимости показывают, что удельное сопротивление при 300 К и критические температуры перехода в состояние с ВЗП увеличиваются с ростом значения m .

Нужно отметить, что увеличение удельного сопротивления ($R_{300 \text{ К}}$) составляет 2 порядка величины при переходе от $m = 4$ к $m = 12$. Однако для $m = 7$ сопротивление $R_{300 \text{ К}}$ аномально высокое (30 мОм·см). Температура T_P регулярно возрастает для всего ряда, включая $m = 7$, и при увеличении m от 4 до 12 возрастает примерно в 10 раз.⁴⁷

Структурные исследования подтверждают, что состояние с ВЗП может устанавливаться для $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ с $m = 10$ и 12 при комнатной температуре. Для $m = 10$ волновой вектор ВЗП $q = (3/7)a^*$ в легированном образце смещается к $q = a^*/2$ в образцах, легированных германием.⁸⁵

Сателлиты ВЗП с $q = a^*/2$ в этих бронзах характеризуют фазу с $m = 12$. Однако природа низкотемпературной аномалии удельного сопротивления в них до сих пор не изучена.

Фазы с $m = 4$ и 6 являются регулярными и переходят в состояние с ВЗП. Аномальные свойства проявляет МФВБп с $m = 7$. Более высокое значение $R_{300 \text{ К}}$ соответствует сильному электрон-фононному или электрон-электронному взаимо-

действию, что косвенно подтверждается наличием гармоник сателлитов ВЗП, указывающих на несинусоидальную модуляцию ВЗП. В этом контексте для описания данного явления следует использовать модель биполярного типа.¹⁰⁷

Для фаз с $m = 4$ и 6 данные рентгеновского диффузного рассеяния показали, что в интервале температур 40–60 и 75–85 К сосуществуют две различные ВЗП.^{3,88} Большое магнетосопротивление при низких температурах в направлении, перпендикулярном перовскитоподобным слоям, приписано существованию незаполненных состояний на поверхности Ферми в состоянии с ВЗП.¹⁰⁰

Для изучения влияния заселенности энергетических уровней на характер ВЗП исследовали такие свойства, как проводимость, магнетосопротивление, эффект Холла, термо-э.д.с. и теплоемкость на образцах МФВБг $K_x(PO_2)_4(WO_3)_8$ ($0.8 < x < 1.94$).⁸ Аномалии зависимости температуры Кюри (T_c) от x проявляются для всех изученных соединений. На основании данных по электропроводности получена кривая зависимости $T_c(x)$, которая имеет максимум при $T = 170$ К для значения $x = 1.3$. С учетом изучения образцов методом рентгеновской дифракции^{13,58} наблюдаемая зависимость $T_c(x)$ может быть объяснена как проявление немоного поведения плотности электронных состояний при изменении энергии. Переходы в соединении $K_x(PO_2)_4(WO_3)_8$ не определяются обычной пайерлсовской нестабильностью плотности заряда (в отличие от переходов в нелегированной монофосфатной бронзе $(PO_2)_4(WO_3)_8$) и не могут обсуждаться лишь в рамках модели Блоха–Грюнайзена для столкновений частиц носителей заряда с фононами.^{8,16}

VI. Заключение

При изучении фосфатных вольфрамовых бронз, проявляющих необычные электрофизические свойства и электронные нестабильности, используют различные физические и кристаллографические методы. Для ряда МФВБп характерно формирование нескольких состояний с ВЗП. Свойства МФВБг и ДФВБг во многом зависят от типа и концентрации внедренных катионов, влияющих на количество электронов в частично заполненной зоне проводимости. Особенности их кристаллической структуры и электронного строения позволяют независимо менять толщину проводящего слоя и заполнение зоны проводимости, что открывает широкие возможности для направленного создания материалов с заданными электрофизическими свойствами.

Особенности топологии поверхности Ферми в фосфатных вольфрамовых бронзах исследуют, применяя современные квантово-химические расчеты и экспериментальные методы.^{89,104,111–114}

Круг исследуемых фосфатных вольфрамовых бронз постоянно расширяется вследствие разработки новых методов синтеза. Систематизация накопленной информации по взаимосвязям структура–свойство поможет уже в недалеком будущем создать необходимое программное обеспечение для компьютерного моделирования электрофизических свойств этих сложных систем.

В последнее время началось практическое использование фосфатных вольфрамовых бронз. Материалы, созданные на основе оксидов вольфрама и молибдена, уже широко используют в электрохромных ячейках, в оптических устройствах, в качестве вторичных батарей, в газочувствительных элементах сенсоров, а также как катализаторы различных процессов.^{115–130} Это также возможно и для фосфатных вольфрамовых бронз, проявляющих каталитическую активность в некоторых реакциях окисления и изомеризации.^{131,132}

Первый триодный прибор, использующий ВЗП в $Rb_{0.3}MoO_3$, был изготовлен сравнительно недавно, но ряд

ограничений в его применении возникает из-за использования монокристалла в качестве рабочего тела.¹³⁴

Особое внимание уделяют практическому применению размерных эффектов, в частности для пленочных гетероструктур (однофазных эпитаксиальных пленок, выращенных осаждением при помощи импульсного лазера), проявляющих когерентный транспорт на ВЗП. Нелинейное поведение этих пленок в слабых электромагнитных полях ведет к чрезвычайно высоким значениям диэлектрической проницаемости (от $> 10^8$ на низких частотах, до 10^3 на микроволновых частотах) и представляет значительный интерес для современной электроники.¹³⁵ В настоящее время подобные устройства, в которых используются фосфатные вольфрамовые бронзы, еще не созданы, ввиду отсутствия тонких пленок бронз, нанесенных на субстрат, однако первые попытки их получения уже сделаны авторами данного обзора.^{136–138}

Можно полагать, что температуры перехода в состояние с ВЗП и электрическое сопротивление ориентированных тонких пленок фосфатных вольфрамовых бронз могут регулироваться путем дизайна слоев необходимой толщины, что позволяет получать контролируемые гетероструктуры этих новых функциональных материалов, в частности при помощи методов литографии. Субмикрометровые структуры и наноструктуры на основе фосфатных вольфрамовых бронз позволят также реализовать новые возможности в изучении влияния размерного фактора на явление ВЗП.

Литература

1. J.Bardeu. *Phys. Today*, **12**, 25 (1990)
2. A.Ottolenghi, J.-P.Pouget. *J. Phys. I*, **6**, 1059 (1996)
3. M.Greenblatt. *Int. J. Mod. Phys. B*, **7**, 4045 (1993)
4. C.Schlenker. *Low-Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides*. Kluwer Academic, Dordrecht, 1989
5. *Density Waves in Solids, Frontiers of Physics Series*. (Ed. G.Gruner). Addison Wesley, Reading, MA, 1994
6. E.Canadell, M.-H.Whangbo. *Phys. Rev. B*, **43**, 1894 (1991)
7. E.Canadell, M.-H.Whangbo. *Chem. Rev.*, **91**, 965 (1991)
8. P.Roussel, D.Groult, C.Hess, Ph.Labbe, C.Schlenker. *J. Phys.: Condens. Mater.*, **9**, 7081 (1997)
9. *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-one-dimensional Structures*. (Ed. J.Rouxel). Kluwer Academic, Dordrecht; Boston; Lancaster; Tokyo, 1986
10. M.-H.Whangbo, E.Canadell, P.Foury, J.R.Pouget. *Science*, **252**, 96 (1991)
11. S.Adams. *J. Solid State Chem.*, **149**, 75 (2000)
12. C.Schlenker, C.Hess, C.Letouze, J.Dumas. *J. Phys. I*, **6**, 2061 (1996)
13. J.Dumas, U.Beierlein, S.Drouard, C.Hess, D.Groult, Ph.Labbe, P.Roussel, G.Bonfait, E.Gomez Marin, C.Schlenker. *J. Solid State Chem.*, **147**, 320 (1999)
14. C.Hess, C.Schlenker, J.Dumas, M.Greenblatt, Z.S.Teweldemedhin. *Phys. Rev. B*, **54**, 4581 (1996)
15. P.Foury, J.R.Pouget, Z.S.Teweldemedhin, E.Wang, M.Greenblatt, D.Groult. *J. Phys. IV*, **3**, C2-133 (1993)
16. S.Drouard, J.Dumas, P. Foury, J.P.Pouget, P.Roussel, C.Schlenker, D.Groult. *Synth. Met.*, **103**, 2636 (1999)
17. J.Lehmann, C.Schlenker, C.Letouze, A.Rotger, J.Dumas, J.Marcus, Z.S.Teweldemedhin, M.Greenblatt. *J. Phys. IV*, **3**, C2–243 (1993)
18. C.Hess, C.Schlenker, G.Bonfait, T.Ohm, C.Paulsen, D.Dumas, Z.Teweldemedhin, M.Greenblatt, J.Marcus, M.Almeida. *Solid State Commun.*, **104**, 663 (1997)
19. C.Hess, C.Schlenker, G.Bonfait, J.Marcus, T.Ohm, C.Paulsen, J.Dumas, J.L.Tholence, M.Greenblatt, M.Almeida. *Physica C*, **282–287**, 955 (1997)
20. Ph.Labbe, M.Goreaud, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **61**, 324 (1986)
21. S.L.Wang, C.C.Wang, K.H.Lii. *J. Solid State Chem.*, **82**, 298 (1989)

22. J.P.Giroult, M.Goreaud, Ph.Labbe, B.Raveau. *Acta Crystallogr., Sect B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **37**, 2139 (1981)
23. B.Domenges, M.Hervieu, B.Raveau, R.J.D.Tilley. *J. Solid State Chem.*, **54**, 10 (1984)
24. M.Hervieu, B.Domenges, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **58**, 233 (1985)
25. B.Domenges, M.Hervieu, B.Raveau, M.O'Keeffe. *J. Solid State Chem.*, **72**, 155 (1988)
26. Ph.Labbe, D. Ouachee, M.Goreaud, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **50**, 163 (1983)
27. M. Lamire, Ph.Labbe, M.Goreaud, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **71**, 342 (1987)
28. E.Wang, M.Greenblatt. *J. Solid State Chem.*, **68**, 38 (1987)
29. E.Wang, M.Greenblatt. In *Extended Abstract Papers of the 197th American Chemical Society National Meeting*. Dallas, TX, 1989. P. 520
30. *Physics and Chemistry of Low Dimensional Inorganic Conductors. Vol. 354 of NATO-ASI. Ser. B: Physics*. (Eds C.Schlenker, J.Dumas, M.Greenblatt, S.Van Smalen). Plenum, New York, 1996
31. E.Wang, M.Greenblatt, I.Rachidi, E.Canadell, M.-H.Whangbo. *J. Solid State Chem.*, **81**, 173 (1989)
32. E.Wang, M.Greenblatt, I.Rachidi, E.Canadell, M.-H.Whangbo. *J. Solid State Chem.*, **80**, 266 (1989)
33. E.Wang, M.Greenblatt, I.Rachidi, E.Canadell, M.-H.Whangbo, S.Vadlamannati. *Phys. Rev. B*, **39**, 12969 (1989)
34. E.Wang, M.Greenblatt, I.Rachidi, E.Canadell, M.-H.Whangbo, S.Vadlamannati. *Phys. Rev. B*, **40**, 11964 (1989)
35. В.В.Лесняк, Н.С.Слободяник, В.Я.Зуб. *Укр. хим. журн.*, **65**, 78 (1999)
36. M.Hervieu, B.Raveau. *Chem. Scr.*, **22**, 117 (1983)
37. M.Hervieu, B.Raveau. *Chem. Scr.*, **22**, 123 (1983)
38. В.В.Лесняк. Дис. канд. хим. наук. КНУ, Киев, 2001
39. V.V.Lisnyak, V.S.Sudavtsova, N.V.Stus, M.S.Slobodyanik. In *The 6th International School-Conference Phase Diagrams in Materials Science*. Kiev, 2001. P. 76
40. P.Roussel, D.Groult, A.Maignan, Ph.Labbe. *Chem. Mater.*, **11**, 2049 (1999)
41. P.Roussel, S.Drouard, D.Groult, Ph.Labbe, J.Dumas, C.Schlenker. *J. Mater. Chem.*, **9**, 973 (1999)
42. H.Mathis, R.Glaum, R.Gruehn. *Acta. Chem. Scand.*, **45**, 781 (1991)
43. R.Gruehn, R.Glaum. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **112**, 706 (2000)
44. M.Lenz, R.Gruehn. *Chem. Rev.*, **97**, 2967 (1997)
45. H.Mathis, R.Galum, R.Gruehn. In *7 Vortragsstagung der GDCh-Fachgruppe, Festkorperchemie*. Bonn, 1994. P. 87
46. R.Galum, O.Trappe. *Das Computerprogramm CVTRANS zur Modellierung Chemischer Transportexperimente*. Universität Gießen, Gießen, 1999
47. C.Schlenker, C.Letouze, C.Hess, A.Rötger, J.Dumas, J.Marcus, M.Greenblatt, Z.S.Teweldemedhin, A.Ottolenghi, P.Foury, J.P.Pouget. *Synth. Met.*, **70**, 1263 (1995)
48. J.P.Giroult, M.Goreaud, Ph.Labbe, B.Raveau. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **36**, 2570 (1980)
49. N.Kinomura, M.Hirose, N.Kumada, F.Muto, T.Ashida. *J. Solid State Chem.*, **77**, 156 (1988)
50. P.Roussel, P.Foury-Leylekan, B.Domenges, D.Groult, Ph.Labbe, J.-P.Pouget. *Eur. Phys. J. B*, **12**, 497 (1999)
51. P.Roussel, G.Mather, B.Domenges, D.Groult, Ph.Labbe. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **54**, 365 (1998)
52. Z.S.Teweldemedhin, K.V.Ramanujachary, M.Greenblatt. *J. Solid State Chem.*, **95**, 21 (1991)
53. J.P.Giroult, M.Goreaud, Ph.Labbe, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **44**, 407 (1982)
54. P.Roussel, Ph.Labbe, D.Groult, B.Domenges, H.Leligny, D.Grebille. *J. Solid State Chem.*, **122**, 281 (1996)
55. P.Roussel, Ph.Labbe, H.Leligny, D.Groult, P.Foury-Leylekan, J.P.Pouget. *Phys. Rev. B*, **62**, 176 (2000)
56. A.Benmoussa, D.Groult, Ph.Labbe, B.Raveau. *Acta Crystallogr., Sect C: Cryst. Struct. Commun.*, **40**, 573 (1984)
57. B.Domenges, M.Hervieu, B.Raveau. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **46**, 610 (1990)
58. S.Drouard, D.Groult, J.Dumas, R.Buder, C.Schlenker. *Eur. Phys. J. B*, **16**, 593 (2000)
59. B.Domenges, M.Goreaud, Ph.Labbe, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **50**, 173 (1983)
60. M.Hervieu, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **43**, 299 (1982)
61. J.P.Giroult, M.Goreaud, Ph.Labbe, B.Raveau. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **37**, 1163 (1981)
62. J.P.Giroult, M.Goreaud, Ph.Labbe, B.Raveau. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **38**, 2342 (1982)
63. M.Goreaud, Ph.Labbe, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **56**, 41 (1985)
64. B.Domenges, M.Hervieu, B.Raveau. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **40**, 249 (1984)
65. E.Wang, M.Greenblatt. *J. Solid State Chem.*, **76**, 340 (1988)
66. E.Canadell, I.Rachidi, E.Wang, M.Greenblatt, M.H.Whangbo. *Inorg. Chem.*, **28**, 2455 (1989)
67. E.Wang, M.Greenblatt, I.Rachidi, E.Canadell, M.H.Whangbo. *Inorg. Chem.*, **28**, 2452 (1989)
68. P.Roussel, O.Perez, Ph.Labbe. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **57**, 603 (2001)
69. V.V.Lisnyak, N.V.Stus, A.M.Solomon. In *Anniversary Fedorov Session FS2003*. St Petersburg, 2003. P. 57
70. F.Berrah, A.Leclaire, A.Guesdon, M.M.Borel, J.Provost, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **141**, 155 (1998)
71. A.Leclaire, M.M.Borel, J.Chardon, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **130**, 48 (1997)
72. A.Leclaire, M.M.Borel, J.Chardon, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **127**, 1 (1996)
73. A.Leclaire, M.M.Borel, J.Chardon, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **120**, 353 (1995)
74. A.Leclaire, M.M.Borel, J.Chardon, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **124**, 224 (1996)
75. A.Leclaire, M.M.Borel, J.Chardon, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **128**, 215 (1997)
76. A.Leclaire, M.M.Borel, J.Chardon, B.Raveau. *Mater. Res. Bull.*, **31**, 1257 (1996)
77. A.Leclaire, M.M.Borel, J.Chardon, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **128**, 191 (1997)
78. D.Mezaoui, A.Laclair, M.M.Borel, B.Raveau. *Z. Kristallogr.*, **212**, 837 (1997)
79. A.Leclaire, M.M.Borel, D.Mezaoui, H.Rebbah, B.Raveau. *C.R. Acad. Sci., Ser. IIC*, **323**, 679 (1996)
80. D.Mezaoui, M.M.Borel, A.Leclaire, H.Rebbah, J.Provost, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **136**, 305 (1998)
81. P.Roussel, Ph.Labbe, D.Groult. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **56**, 377 (2000)
82. P.Foury, J.-P.Pouget. *Int. J. Mod. Phys. B*, **7**, 3973 (1993)
83. P.Foury, J.-P.Pouget, Z.Teweldemedhin, E.Wang, M.Greenblatt. *Synth. Met.*, **55–57**, 2605 (1993)
84. P.Foury, J.-P.Pouget, P.Roussel, D.Groult. *Synth. Met.*, **103**, 2624 (1999)
85. A.Ottolenghi, P.Foury, J.P.Pouget, Z.S.Teweldemedhin, M.Greenblatt, D.Groult, J.Marcus, C.Schlenker. *Synth. Met.*, **70**, 1301 (1995)
86. A.Benmoussa, Ph.Labbe, D.Groult, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **44**, 318 (1982)
87. P.Foury, J.P.Pouget, E.Wang, M.Greenblatt. *Synth. Met.*, **43**, 3973 (1991)
88. P.Foury, J.P.Pouget, E.Wang, M.Greenblatt. *Europhys. Lett.*, **16**, 485 (1991)
89. J.Ludecke, A.Jobst, S.van Smaalen. *Europhys. Lett.*, **49**, 357 (2000)
90. N.V.Stus, V.V.Lisnyak, M.S.Slobodyanik. In *Proceedings of the 20th European Crystallographic Meeting on Crystallography in Natural Science and Technology. Vol. I*. Krakow, 2001. P. 252
91. N.V.Stus, V.V.Lisnyak, M.S.Slobodyanik. *J. Alloys Compd.*, **325**, 73 (2001)
92. A.Benmoussa, D.Groult, B.Raveau. *Rev. Chim. Miner.*, **21**, 710 (1984)
93. P.Roussel, A.C.Masset, B.Domenges, A.Maignan, D.Groult, Ph.Labbe. *J. Solid State Chem.*, **139**, 362 (1998)

94. J.P.Giroult, M.Goreaud, Ph.Labbe, B.Raveau. *Rev. Chim. Miner.*, **20**, 829 (1983)
95. P.Foury-Leylekian, J.P.Pouget, M.Greenblatt, E.Wang. *Eur. Phys. J. B*, **2**, 157 (1998).
96. V.V.Lisnyak, N.V.Stus, N.S.Slobodyanik, N.M.Belyavina, V.Ya.Markiv. *J. Alloys Compd.*, **309**, 83 (2000)
97. B.Domenges, M.Goreaud, Ph.Labbe, B.Raveau. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **38**, 1724 (1982)
98. U.Beierlein, C.Schlenker, J.Dumas, D.Groult, Ph.Labbe, E.Balthes, E.Steep. *Synth. Met.*, **103**, 2593 (1999)
99. Z.S.Teweldemedhin, K.V.Ramanujachary, M.Greenblatt. *Phys. Rev. B*, **46**, 7897 (1992)
100. A.Rötger, J.Lehmann, C.Schlenker, J.Dumas, J.Marcus, Z.S.Teweldemedhin, M.Greenblatt. *Europhys. Lett.*, **25**, 23 (1994)
101. A.Rötger, C.Schlenker, J.Dumas, E.Wang, Z.S.Teweldemedhin, M.Greenblatt. *Synth. Met.*, **56**, 2670 (1993)
102. C.Letouze, C.Bonfait, C.Schlenker, J.Dumas, M.Almeida, M.Greenblatt, Z.S.Teweldemedhin. *J. Phys. I*, **5**, 437 (1995)
103. C.Hess, C.Letouze, C.Schlenker, J.Dumas, D.Groult. *Synth. Met.*, **86**, 2157 (1997)
104. N.Witkowski, M.Garnier, D.Purdie, Y.Baer, D.Malterre, D.Groult. *Solid State Commun.*, **103**, 471 (1997)
105. C.Hess, C.Letouze, C.Schlenker, J.Dumas, D.Groult, J.Marcus. *Synth. Met.*, **86**, 2419 (1997)
106. C.Hess, A.Ottolenghi, J.P.Pouget, C.Schlenker, J.L.Hodeau, J.Marcus. *Synth. Met.*, **86**, 2169 (1997)
107. H.Guyot, N.Motta, J.Marcus, S.Drouard, B.Balaska. In *Proceedings of the 19th European Conference on Surface Science (ECOSS-19)*. Vol. 1. Madrid, 2000. P. 54
108. E.Canadell, M.-H.Whangbo. *Int. J. Mod. Phys. B*, **7**, 4005 (1993)
109. E.Canadell, M.-H.Whangbo. *J. Solid State Chem.*, **86**, 131 (1990)
110. C.M.Varma, P.B.Littlewood, S.Schmitt-Rink. *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 1996 (1989)
111. Y.F.Yan, M.Kleman, C.Letouze, J.Marcus, C.Schlenker. In *Extended Abstract 13th International Conference on Electronic Microscopy. Vol. IIB*. (Eds B.Jouffrey, C.Collieux). Les Editions de Physique, Paris, 1994. P. 909
112. Y.Yan, M.Kleman, C.Letouze, J.Marcus, C.Schlenker, A.Buffat. *Europhys. Lett.*, **30**, 49 (1995)
113. E.Sandre, P.Foury-Leylekian, S.Ravy, J.-P.Pouget. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5100 (2001)
114. O.Perez, P.Roussel, H.Guyot. *Tech. Rep. Institut Max von Laue — Paul Langevin (Grenoble)*, **1**, 23 (2000)
115. X.W.Lou, H.C.Zeng. *Inorg. Chem.*, **42**, 6169 (2003)
116. G.R.Patzke, F.Krumeich, R.Nesper. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 2446 (2002)
117. Y.Xia, P.Yang, Y.Sun, Y.Wu, B.Mayers, B.Gates, Y.Yin, F.Kim, H.Yan. *Adv. Mater.*, **15**, 353 (2003)
118. C.N.R.Rao, A.K.Cheetham. *J. Mater. Chem.*, **11**, 2887 (2001)
119. C.N.R.Rao, G.U.Kulkarni, P.J.Thomas, P.P.Edwards. *Chem. Eur. J.*, **8**, 29 (2002)
120. N.I.Kovtyukhova, T.E.Mallouk. *Chem. Eur. J.*, **8**, 4354 (2002)
121. C.G.Granqvist. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **60**, 201 (2000)
122. I.Turyan, U.Q.Krasovec, B.Orel, T.Saraidorov, R.Reisfeld, D.Mandler. *Adv. Mater.*, **12**, 330 (2000)
123. W.M.Qu, W.Wlodarski. *Sens. Actuators, B*, **64**, 42 (2000)
124. X.Z.Li, F.B.Li, C.L.Yang, W.K.Ge. *J. Photochem. Photobiol., A*, **141**, 209 (2001)
125. C.Santato, M.Odzimekowski, M.Ulmann, J.Augustynski. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10639 (2001)
126. T.Millner, J.Neugebauer. *Nature (London)*, **163**, 601 (1949)
127. J.Pfeifer, E.Badaljan, P.Tekula-Buxbaum, T.Kovacs, O.Geszti, A.L.Toth, H.-J.Lunk. *J. Cryst. Growth*, **169**, 727 (1996)
128. H.Qi, C.Wang, J.Liu. *Adv. Mater.*, **15**, 411 (2003)
129. Y.B.Li, Y.Bando, D.Golberg, K.Kurashima. *Chem. Phys. Lett.*, **367**, 214 (2003)
130. Z.Liu, Y.Bando, C.Tang. *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 179 (2003)
131. V.K.Yatsimirsky, V.V.Lisnyak, N.V.Stus, N.S.Slobodyanik. In *Proceeding of the 5th European Congress of Catalysis*. Limerick, 2001. P. 37
132. V.V.Lisnyak, N.S.Slobodyanik, V.K.Yatsimirsky, N.A.Boldyreva. In *Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 130*. (Eds A.Corma, F.V.Melo, S.Mendioroz, J.L.G.Fierro). Elsevier, Amsterdam; London; New York; Paris; Geneva; Bern; Tokyo; Seoul; Sydney; 2000. P. 3807
133. V.V.Lisnyak, N.S.Slobodyanik, V.K.Yatsimirsky. In *Proceeding of the 4th European Congress of Catalysis, International Conference on CO Catalyst*. Rimini, 1999. P. 837
134. T.L.Adelman, C.V.Zaitsev-Zotov, R.E.Thorne. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 5264 (1995)
135. H.S.J. van der Zant, O.C.Mantel, C.Dekker, J.E.Mooij, C.Traeholt. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3823 (1996)
136. V.V.Lisnyak, N.V.Stus, M.S.Slobodyanik. In *Proceeding of International Conference Functionalized Materials: Synthesis, Properties and Application*. Kyiv, 2002. P. 55.
137. V.V.Lisnyak, N.V.Stus, M.S.Slobodyanik. In *Proceeding of International Conference Functionalized Materials: Synthesis, Properties and Application*. Kyiv, 2002. P. 144
138. V.V.Lisnyak, N.V.Stus, V.S.Sudavtsova, P.Popovich, N.S.Slobodyanik. In *Science for Materials in the Frontier of Centuries Advantages and Challenges. Vol. 2*. (Ed. V.Skorohod). European Material Research Society; National Academy of Science of Ukraine, Frantsevich Institute for Problem of Material Science, Kyev, 2002. P. 233

PHOSPHATE TUNGSTEN BRONZES

V.V.Skopenko, V.V.Lisnyak, N.V.Stus, N.S.Slobodyanik

*Department of Chemistry, Kyiv National Taras Shevchenko University
64, Ul. Vladimirska, 01033 Kyiv, Ukraine, Fax +38(044)239–3220*

Theoretical and experimental data on the synthesis, properties and application of phosphate tungsten bronzes accumulated to date are described systematically. The attention is concentrated on the relationship between structural features and electrophysical properties of these compounds. The prospects of practical application of the compounds are discussed.

Bibliography — 138 references.

Received 14th January 2004