

Кристаллохимия: строение кристаллических
веществ и материалов

Принципы строения тройных соединений

Тройные (тернарные) соединения $A_n B_m X_p$

1. Близкие радиусы катионов A и B:

Заполнение катионами A и B разных пустот в плотной либо плотнейшей упаковке анионов X.

в частности,

Заполнение катионных позиций в «бинарном» структурном типе атомами A и B:

а: статистическое заполнение,

б: сверхструктура,

в: чередование A и B в ковалентном мотиве $M_n X_m$

2. Разные радиусы A и B, $R(A) > R(B)$:

Заполнение катионами B пустот в совместной упаковке, из анионов X и катионов A.

3. Внедрение катионов A^{p+} в пустоты мотива $[B_n X_m]^{q-}$

4. Структурные типы с дефектами: $(A_n B_{m-y} \square_y) X_p$

Заполнение пустот в упаковках анионов

1. Чередование элементов в «бинарных» структурных типах (**сверхструктура**)



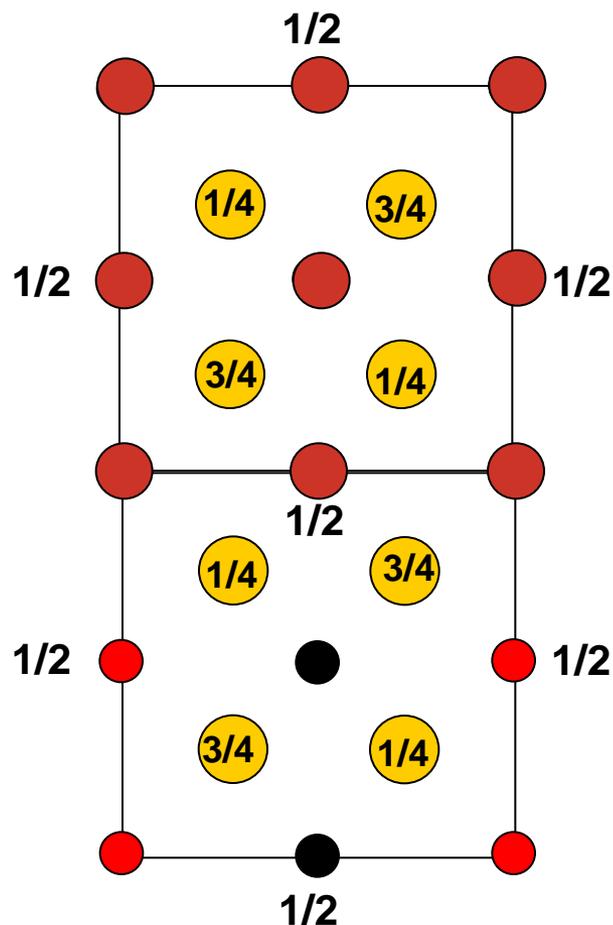
2. Заполнение разных пустот разными катионами



3. Заполнение пустот в смешанных катион-анионных упаковках



Халькопирит CuFeS_2



Талнахит $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$:

тип сфалерита, кубический, $Z=4$
атомы Cu и Fe (1:1) статистически
занимают позиции Zn

Халькопирит CuFeS_2 :

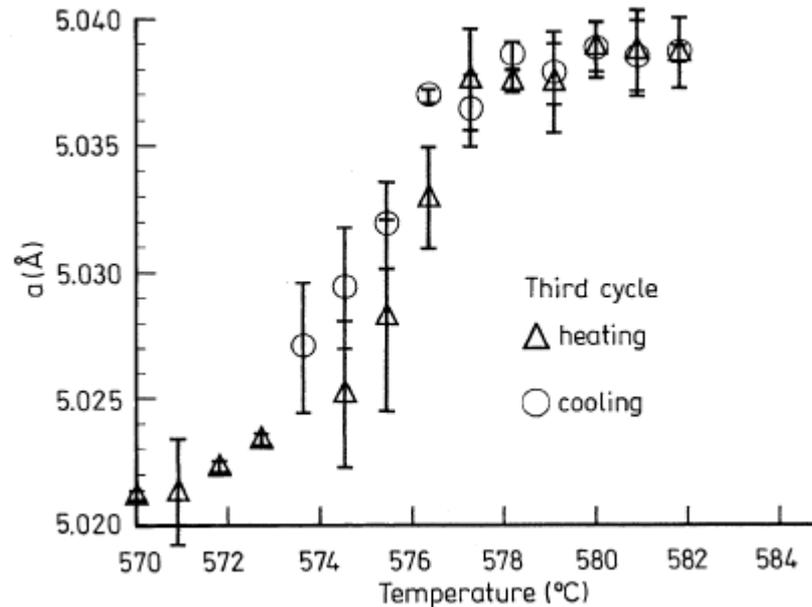
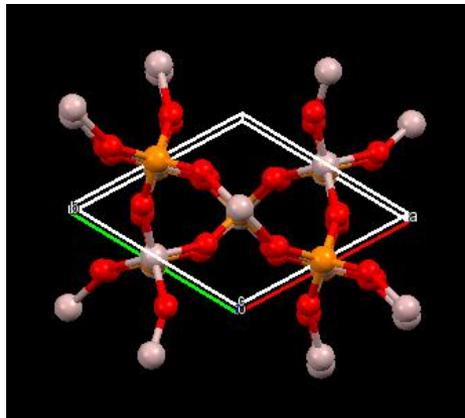
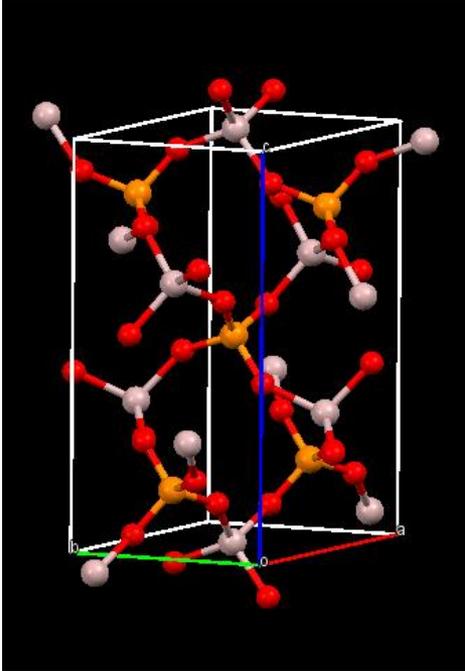
удвоенная ячейка, тетрагональный,
 $Z=4$, атомы Cu и Fe чередуются
в позициях Zn

пример сверхструктурного упорядочения

ABO_4 : чередование А и В в ковалентном 3D-каркасе

MPO_4 ($M = Al, Ga, Fe$) изоструктурны формам SiO_2

$AlPO_4$: « α -кварц» → « β -кварц» → «тридимит» → «кристобалит»

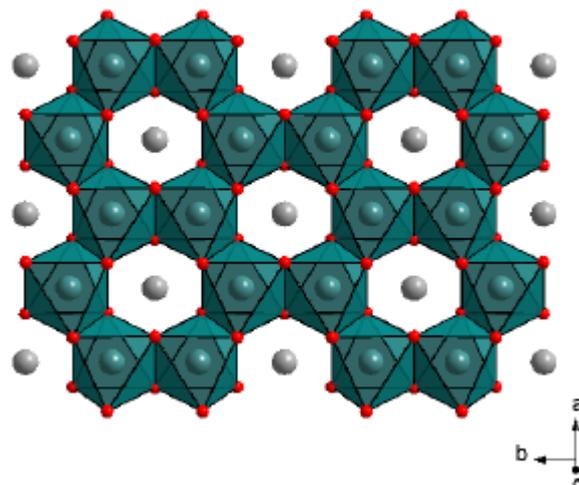
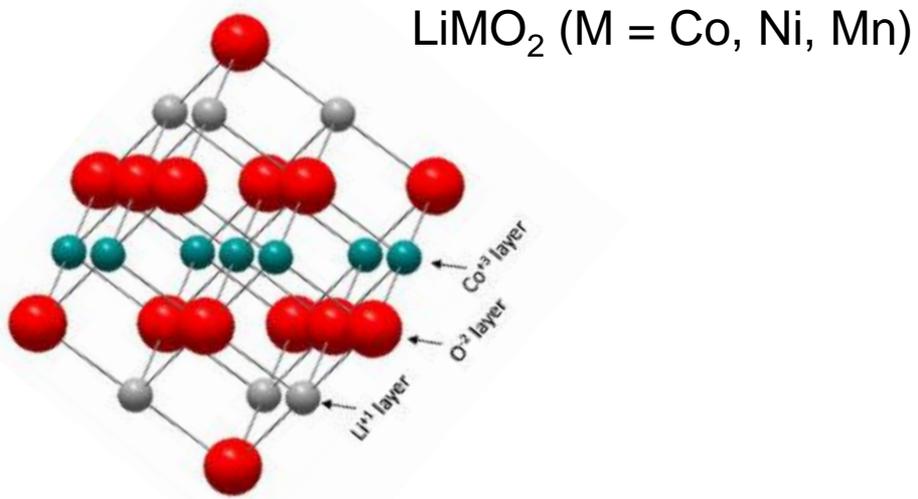
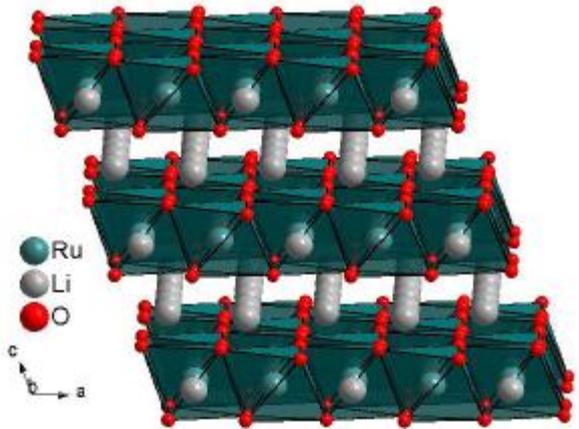


Y.Muraoka, K.Kihara, Phys Chem Minerals, 1997, **24**, 243–253

Сверхструктурное заполнение октаэдрических пустот катионами А и В в типе NaCl

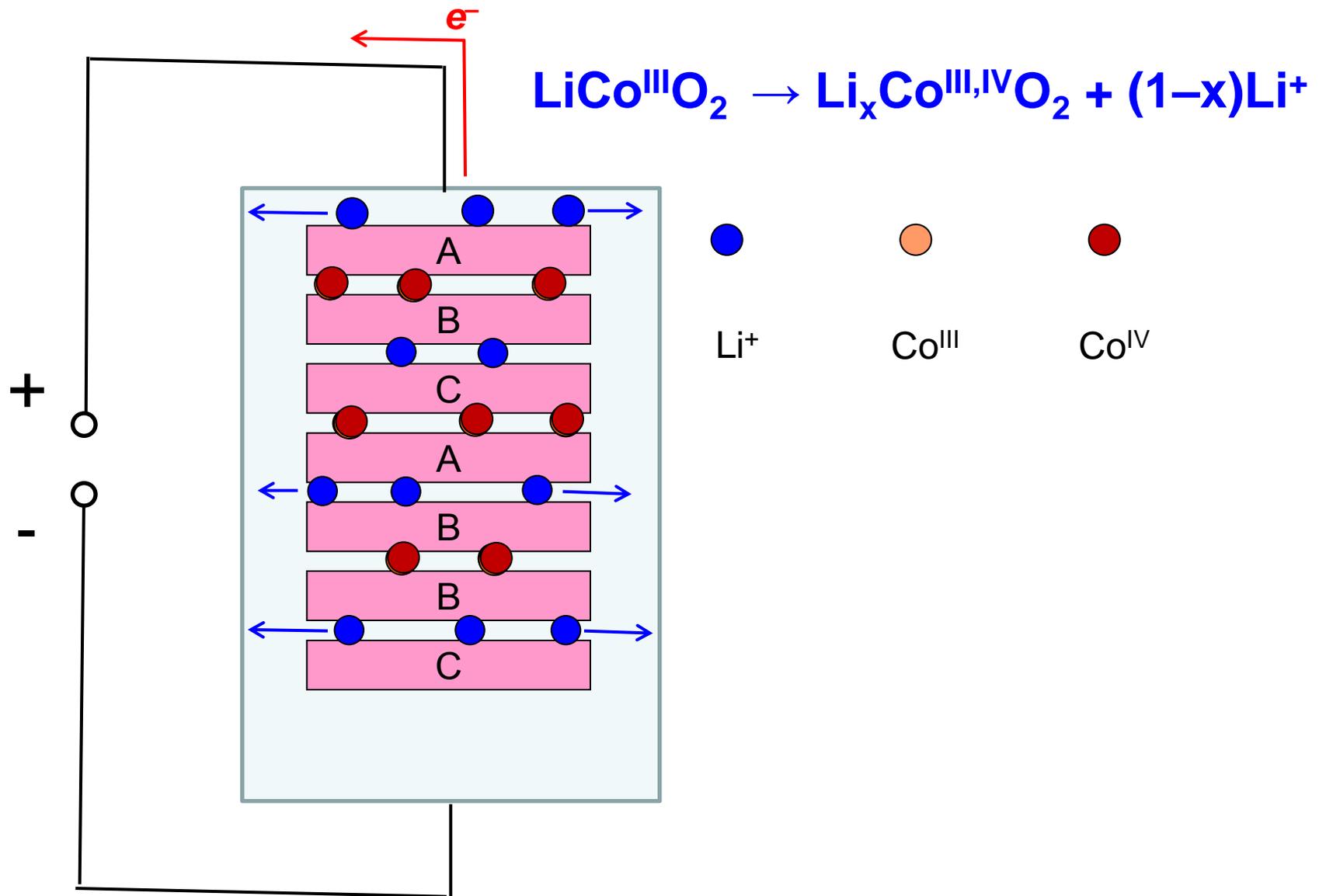


Li_2MO_3 (M = Ru, Ir, Pt)

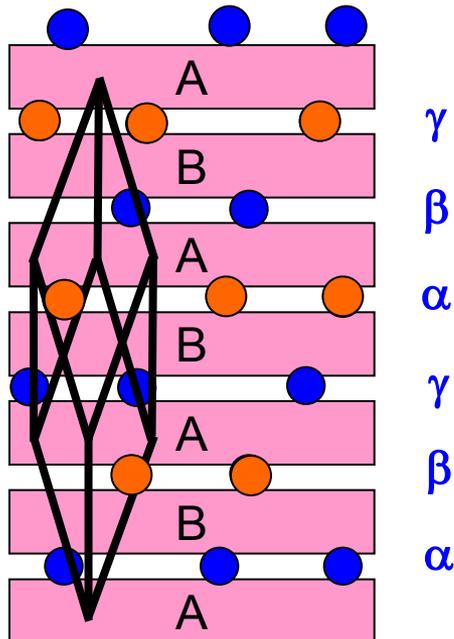
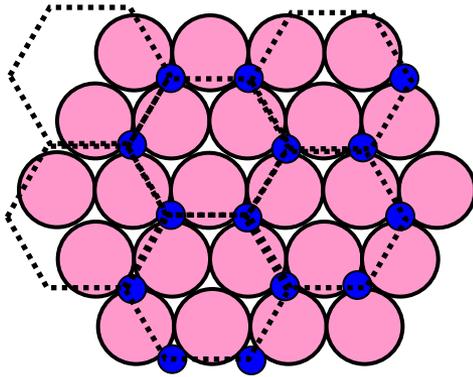


Совместное заполнение пустот в слое A_2B

Как заряжается литиевая батарейка



Ильменит FeTiO_3



Выводится из структуры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунда)

Простр. группа $R \bar{3}$, $Z=6$

$a = 5.082 \text{ \AA}$, $c = 14.027 \text{ \AA}$

(у корунда $a = 4.758 \text{ \AA}$, $c = 12.991 \text{ \AA}$)

$\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$

чередование атомов **Fe** и **Ti**

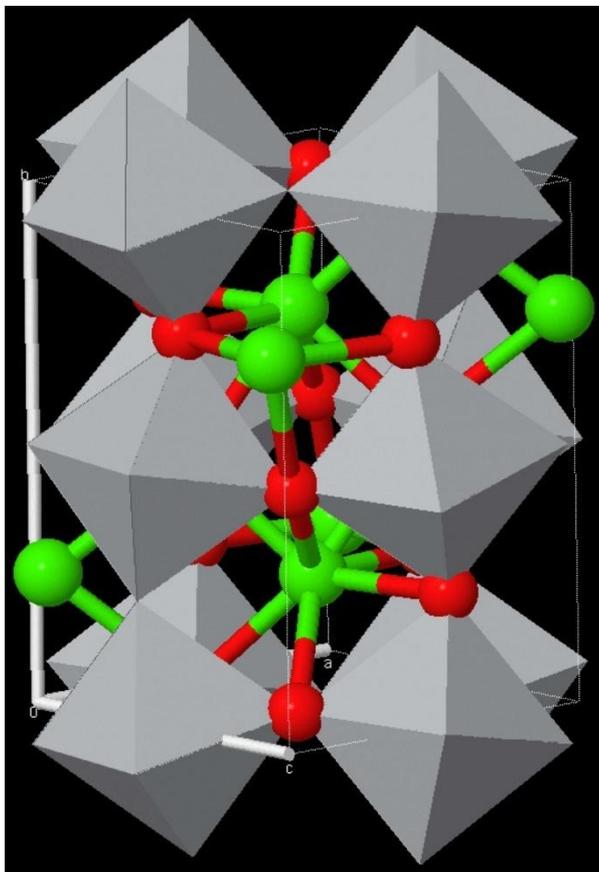
в позициях **Al** структуры корунда

(«сверхструктура»)

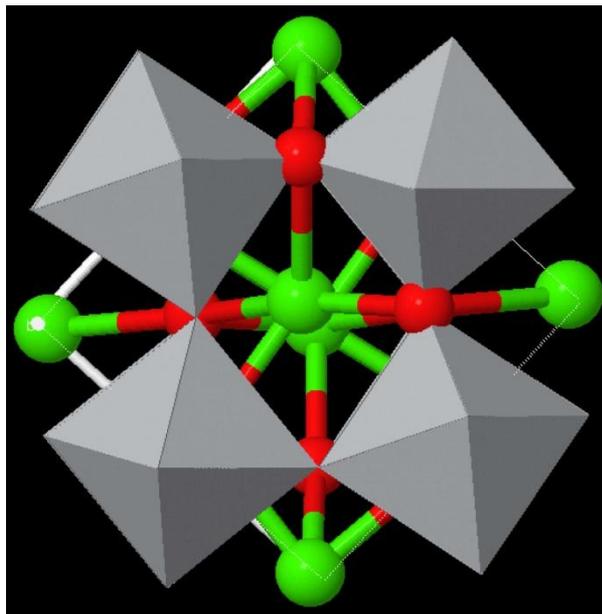
CaTiO_3 перовскит



Лев Алексеевич Перовский
(1792–1856);
министр внутренних дел
Российской империи
в 1841 – 1852 г.г.



Пр. гр. $Pcmn$, $Z=4$



Проекция вдоль направления c

Структурный тип перовскита ABO_3

$R(A^{2+})/R(O^{2-}) < 0.7$ – ильменит

$R(A^{2+})/R(O^{2-}) > 0.7$ – перовскит

Простр. группа: **$Pm\bar{3}m$** , **$Z=1$**

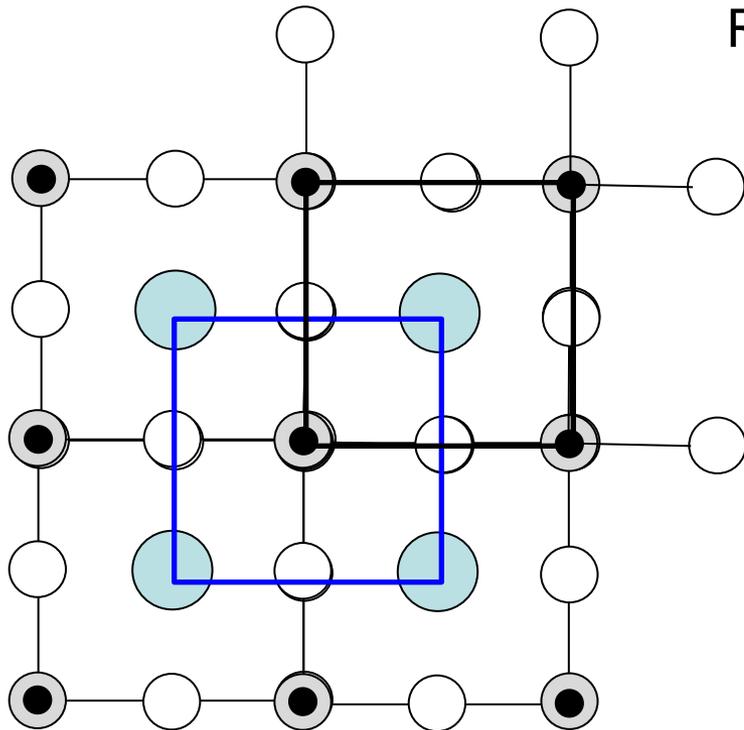
атом В в позиции 0 0 0

(к.ч. 6, КП – октаэдр)

атом А в позиции 0 0 0

(к.ч. 12, КП – кубookтаэдр)

«КПУ» атомов **А + 3О**; атомы В
в 1/4 всех октаэдрических пустот



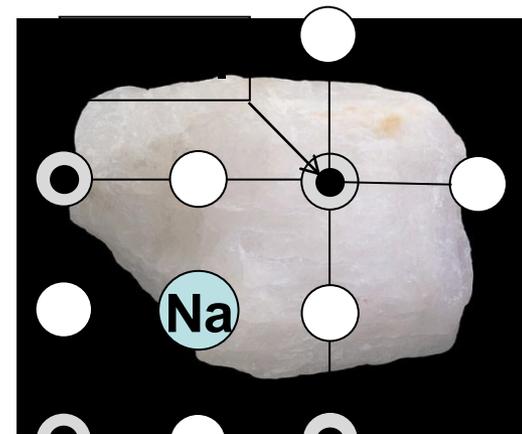
Родственные структуры:

тип **криолита** $Na_3AlF_6 = Na_2(Na,Al)F_6$:

2 Na^+ в позициях А,

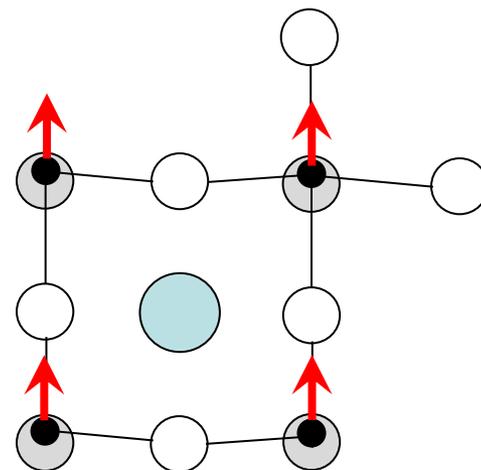
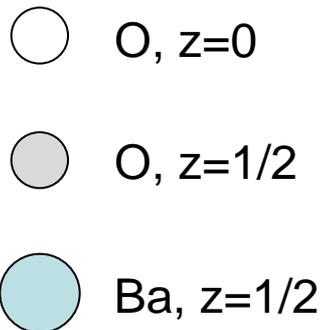
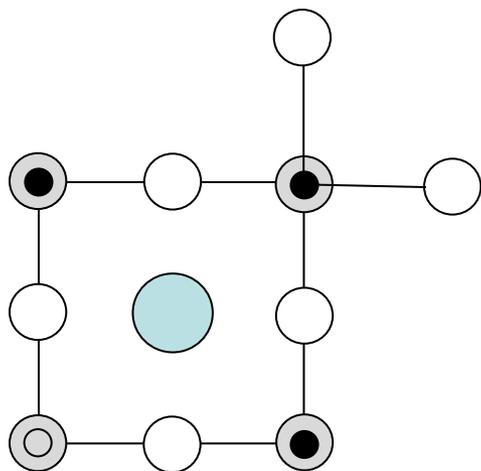
Na^+ и Al^{3+} в позициях В

$T_{пл}$ 1012 °С; растворяет оксиды Al,
используется в электролитическом
получении алюминия



Криолит Na_3AlF_6 (Википедия)

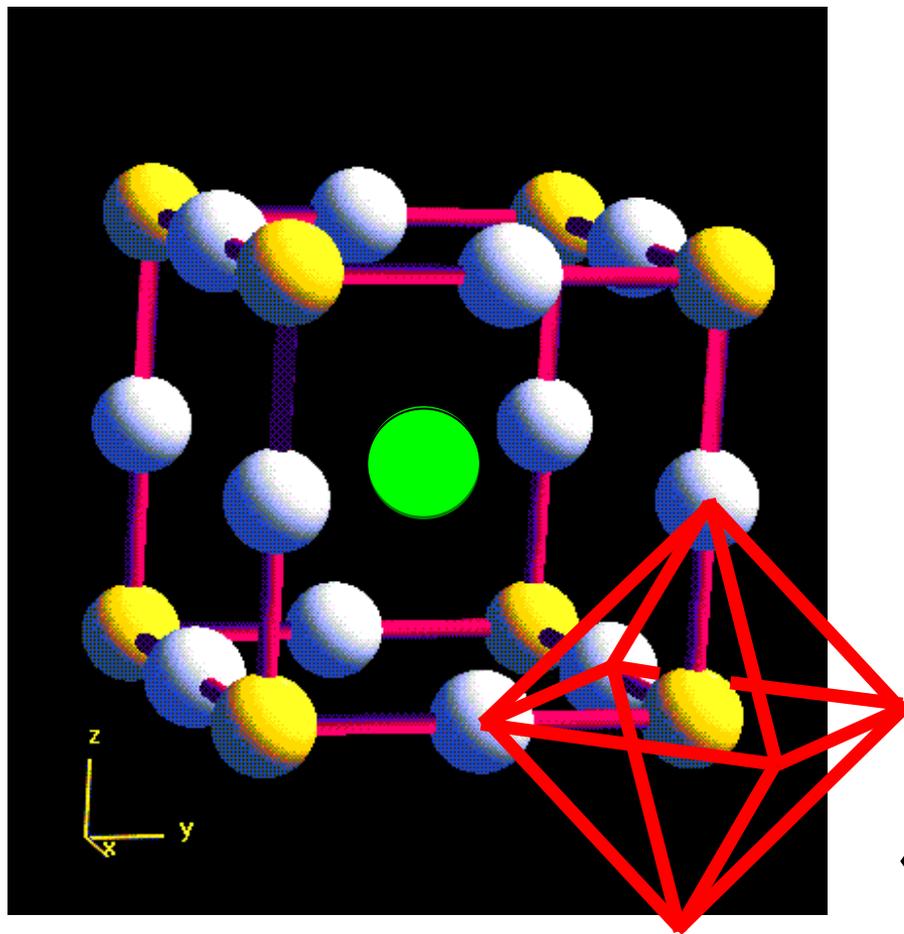
Переход BaTiO_3 в сегнетоэлектрическую фазу



>120 °C: диэлектрическая («параэлектрическая») фаза, Кубический, $P m \bar{3} m$, $Z=1$, атом Ti в позиции $0,0,0$, атом Ba в позиции $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Катионы Ti^{4+} разупорядочены вокруг центров слишком больших для них октаэдрических пустот. РСА определяет центр «облака» $\rho_{\text{эл}}$ в центре октаэдра TiO_6 , суммарный дипольный момент элементарной ячейки = 0

<120 °C: сегнетоэлектрическая («ферроэлектрическая») фаза, Тетрагональный, $P 4mm$, $Z=1$ Катионы Ti^{4+} упорядочены в позициях, ~на 0.1 \AA сдвинутых к одной вершине октаэдра TiO_6 по координатной трансляции c . Дипольный момент элементарной ячейки $\neq 0$, спонтанная поляризация доменов (без внешнего поля – равномерно по всем направлениям: a , b и c). «Полярный» кристаллографический класс $4mm$

Структурный тип ReO_3



ReO_3

Rhenium oxide

Space group: $Pm\bar{3}m$

Unit cell dimensions:

$a = 3.748 \text{ \AA}$, $Z=1$

Atomic positions:

Re at $(0, 0, 0)$

O at $(1/2, 0, 0)$

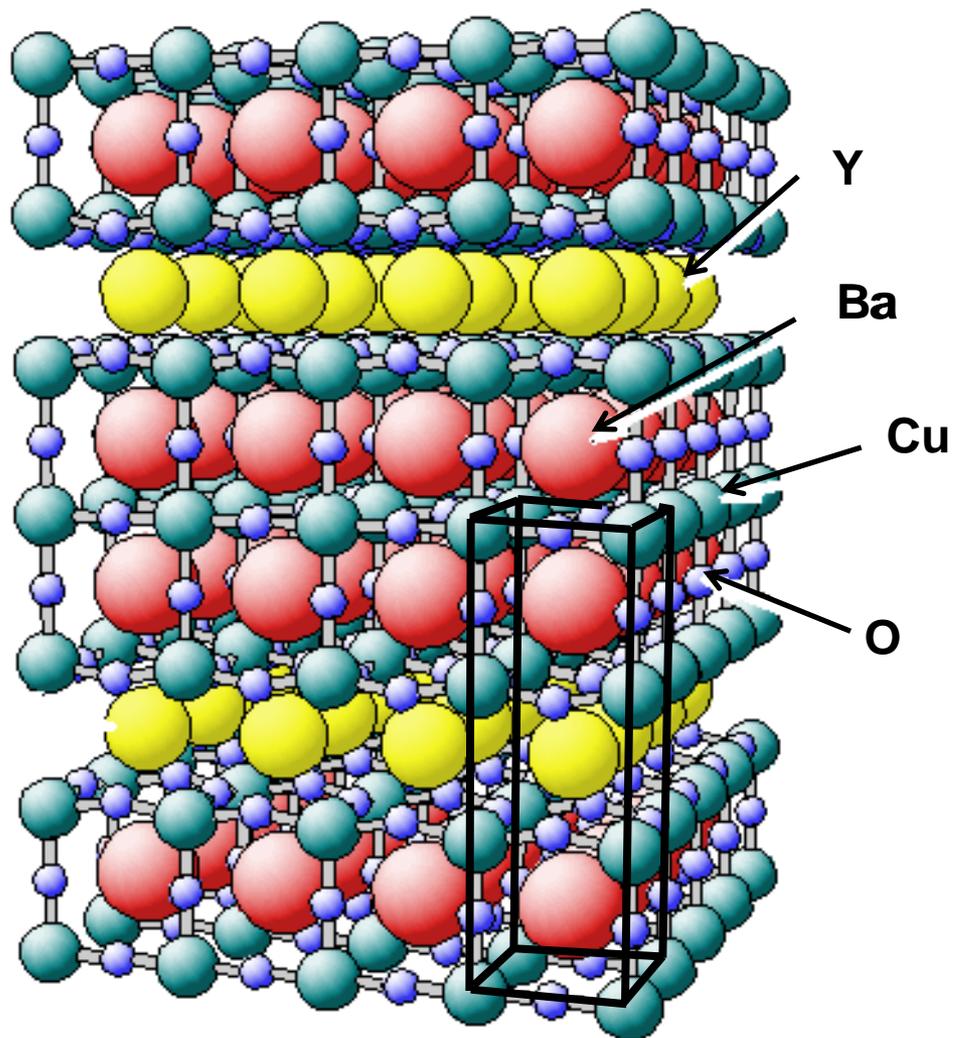
«перовскит ABO_3 без атома A»

Na_xWO_3 : структурный тип перовскита, $0 < x < 1$

Высокотемпературный сверхпроводник «1-2-3»

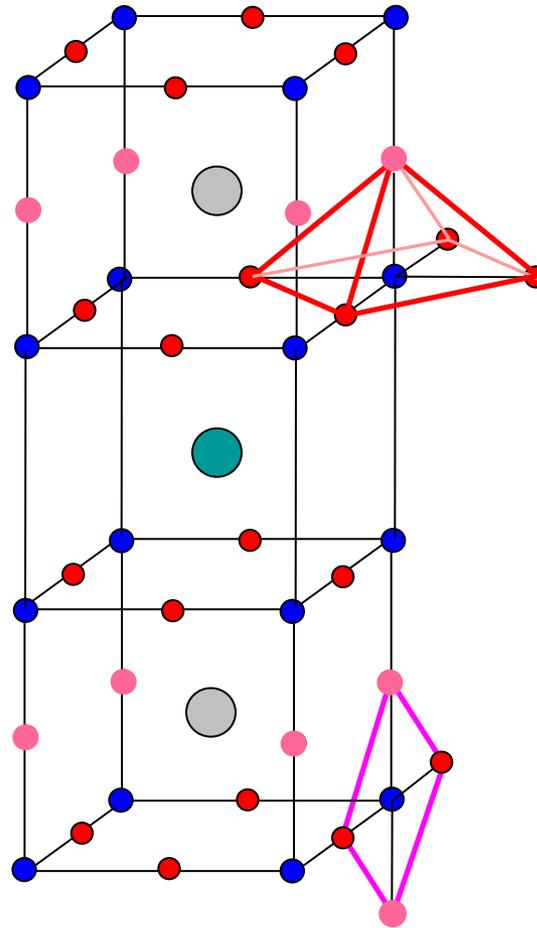


двойной дефектный
перовскитовый слой



Структура и состав ВТСП

- Y
- Ba
- Cu
- O



$\text{Pmmm}, Z=1$

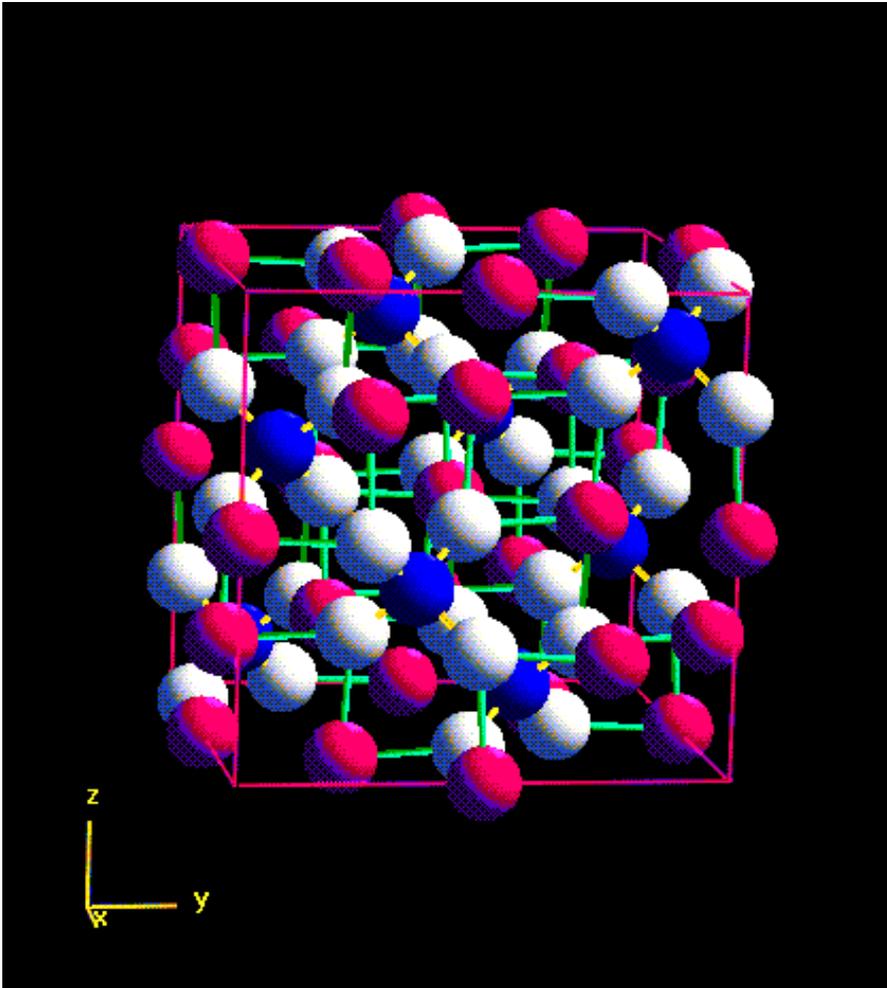
$$a = 3.888$$

$$b = 11.693$$

$$c = 3.818 \text{ \AA}$$

$$T_c = 92 \text{ K}$$

Тип шпинели AB_2O_4



Spinel

Space group: $Fd \bar{3} m$

Unit cell dimensions:

$a = 8.075 \text{ \AA}$, $Z = 8$

Atomic positions:

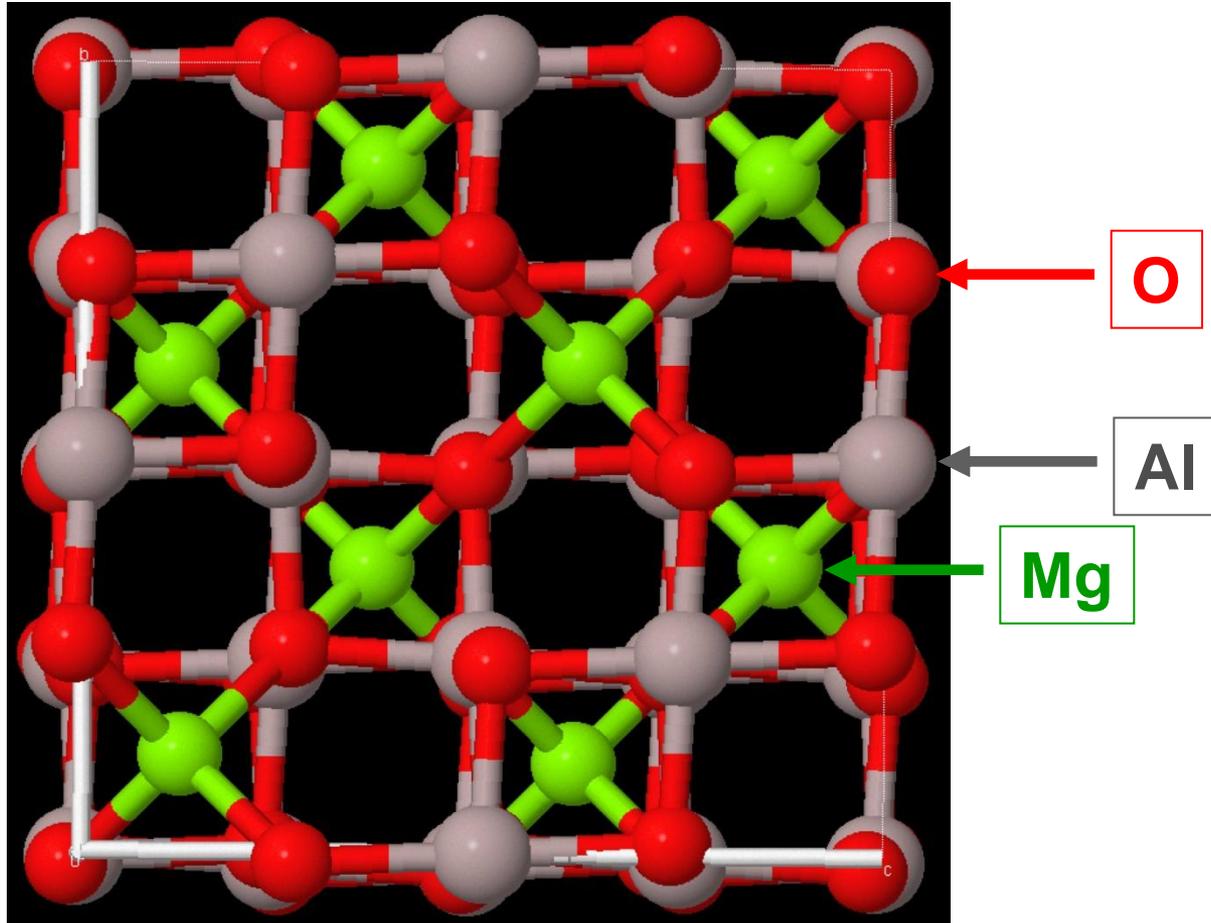
Mg at (0, 0, 0)

Al at (5/8, 5/8, 5/8)

O at (0.387, 0.387, 0.387)

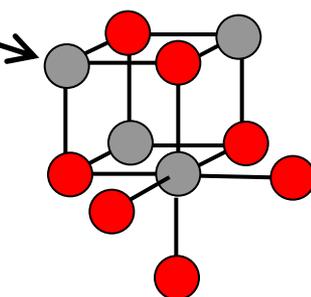
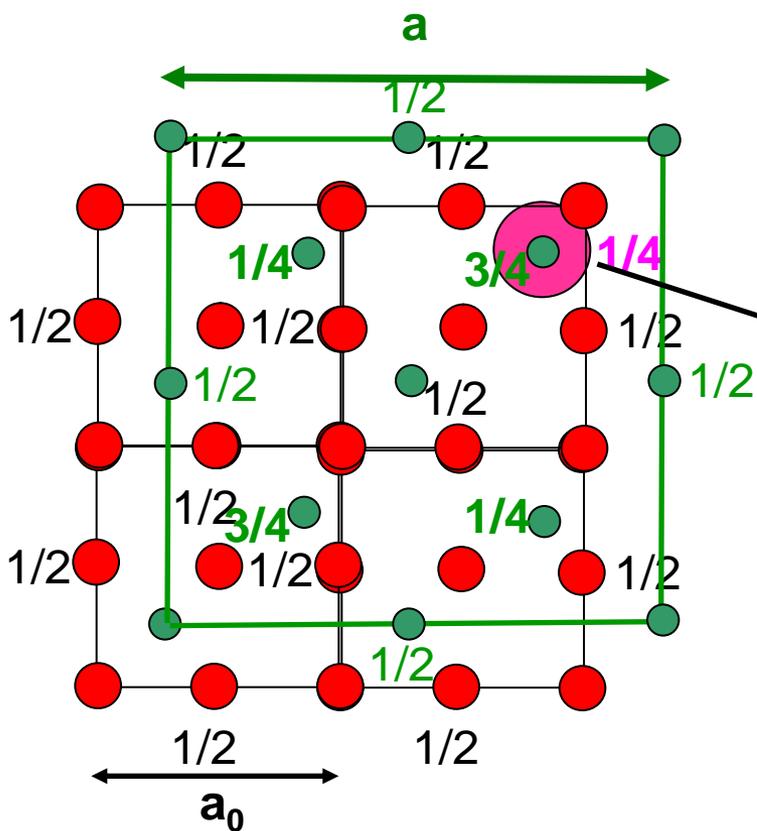
$NiFe_2O_4$, $Fe_3O_4 = Fe^{II}Fe^{III}_2O_4$
многие магнитные материалы

Элементарная ячейка MgAl_2O_4 (проекция вдоль $[100]$)



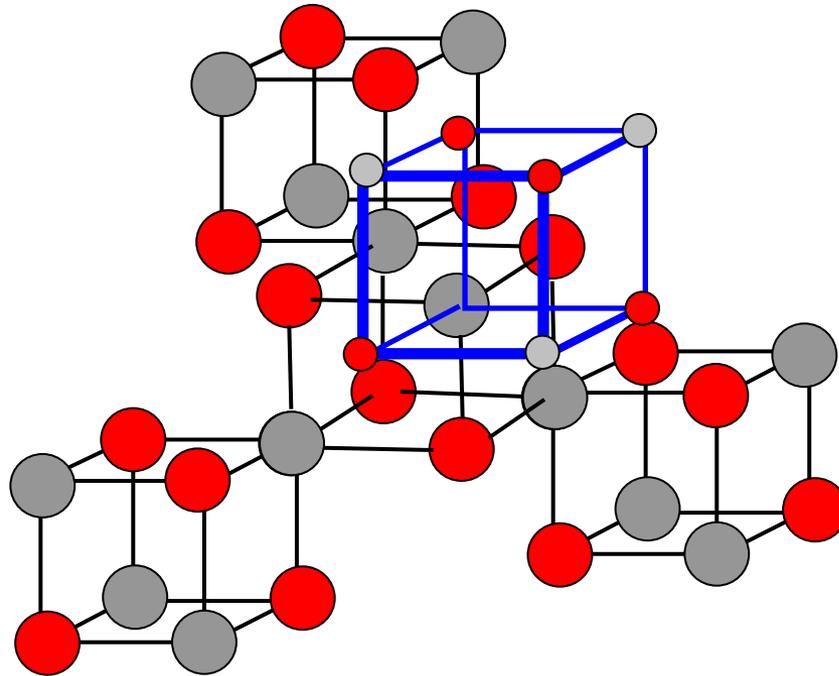
Как построить элементарную ячейку шпинели

1. Взять ГЦК-ячейку из атомов O (4 O)
2. Удвоить ребра этой ячейки: $a=2a_0$ (32 O)
3. Перенести начало координат в тетраэдрическую пустоту ($1/8 \ 1/8 \ 1/8$)
4. В новой ячейке заполнить тетр. пустоты по «алмазному» закону (8 A)
5. В незанятых октантах заполнить все октаэдрические пустоты (16 B)



КПУ O^{2-} , $1/8$ тетраэдрических (A)
и $1/2$ октаэдрических пустот (B)

Фрагменты типа NaCl в 4 октантах ячейки шпинели (выделен ближайший октант)



Описание в терминах упаковок: КПУ O²⁻, заняты
1/8 тетраэдрических (A) и 1/2 октаэдрических пустот (B)

Виды шпинелей

Нормальная шпинель: $AB_2O_4 = A^{\text{тетр}}(B^{\text{окт}})_2O_4$

MgAl₂O₄, **ZnFe₂O₄**, **Co₃O₄ = Co^{II}Co^{III}₂O₄**

Обращенная шпинель: $B(AB)O_4 = B^{\text{тетр}}(A^{\text{окт}}B^{\text{окт}})O_4$

MgFe₂O₄, **Mg₂TiO₄ = Mg^{II}(Mg^{II}, Ti^{IV})O₄**,

Fe₃O₄ (магнетит) = **Fe^{III}(Fe^{II}, Fe^{III})O₄**

Промежуточные заселенности (смешанная шпинель),
Магнитные переходы

γ -**Fe₂O₃**: кубическая сингония, дефектная шпинель

$Fe_{\sim 21.7}O_{32} = Fe^{\text{III}}(\frac{1}{3} Fe^{\text{III}} \frac{5}{3})O_4$, также γ -**Al₂O₃**

Халькошпинели **MCr₂X₄** (M=Cd, Hg, Cu, Zn; X = S, Se, Te)