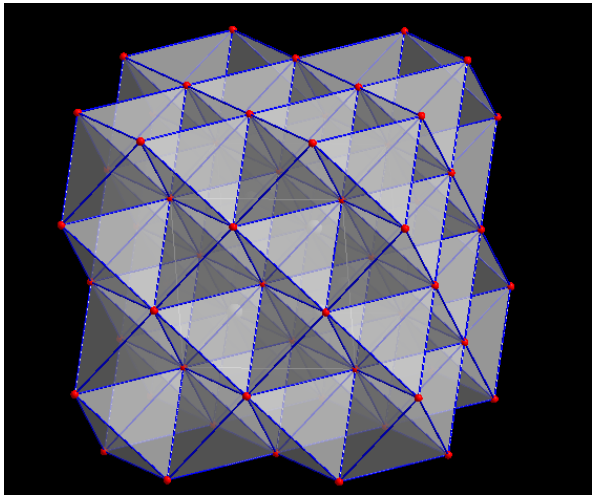
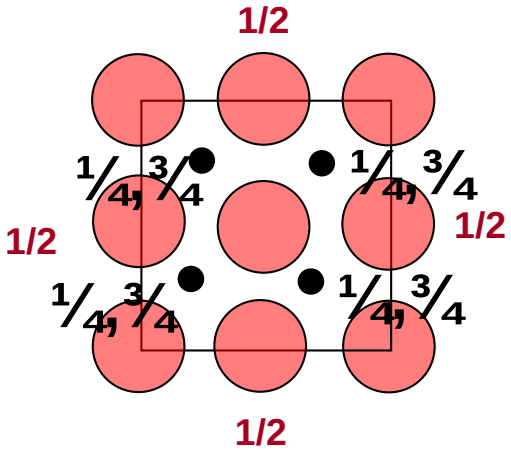
Ионная модель в описании структуры бинарных и тернарных соединений (окончание)

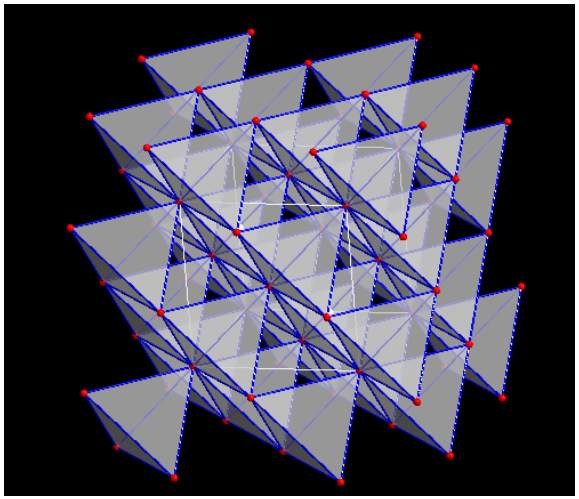
1. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ: ПОЛНОЕ И ЧАСТИЧНОЕ (РАВНОМЕРНОЕ И ПОСЛОЙНОЕ) ЗАПОЛНЕНИЕ ПУСТОТ КАТИОНАМИ В УПАКОВКЕ АНИОНОВ

Заполнение тетраэдрических пустот в 3-слойной ПШУ анионов

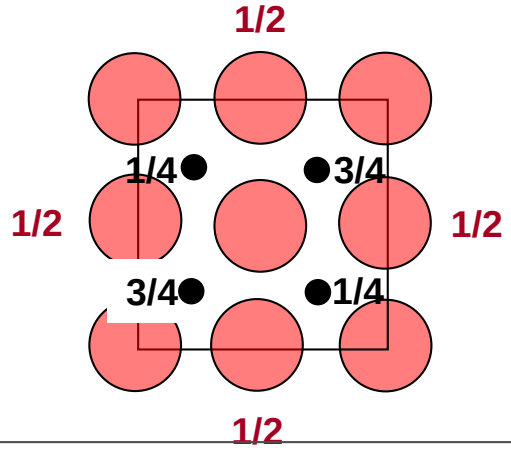


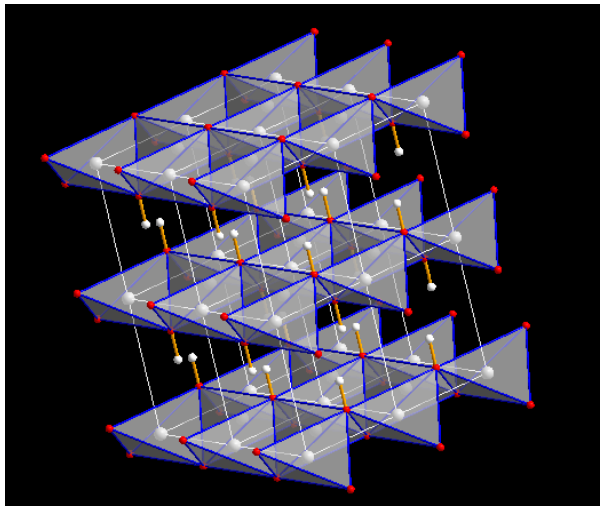
Li_2O заполнены
Все тетр.пустоты



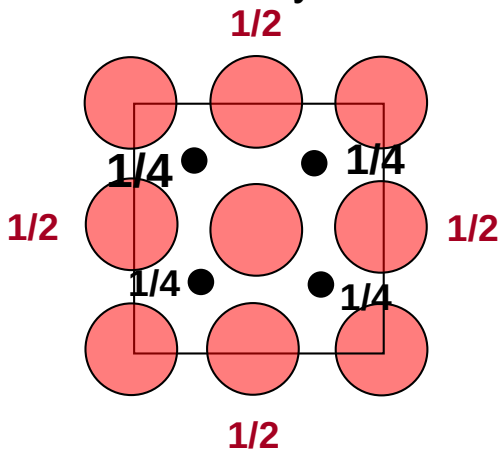


ZnS сфалерит:
½ тетр. пустот
равномерно
(½+½+½…)



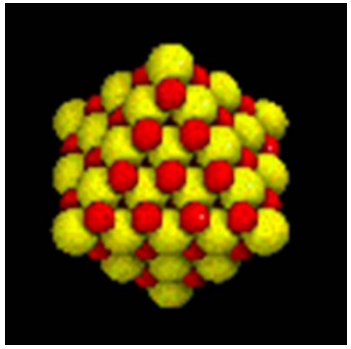


LiOH:
½ тетр.пустот **послойно**
(1+0+1+0+1…)
H-связи между слоями

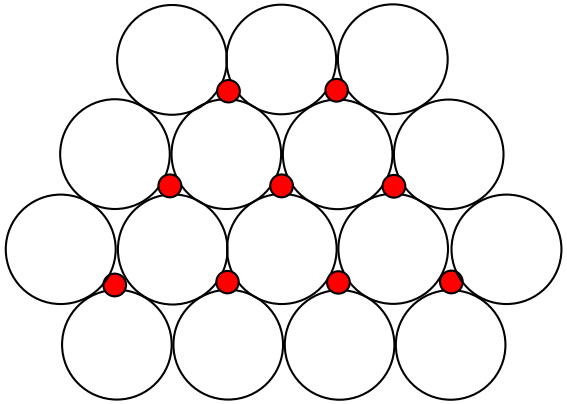


ZnS вюрцит: ½ тетр.пустот
равномерно в 2-хслойной ПШУ

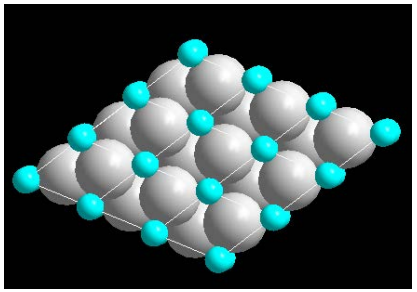
Структурные типы: NaCl и NiAs
Структуры с полностью заполненными октаэдрическими пустотами



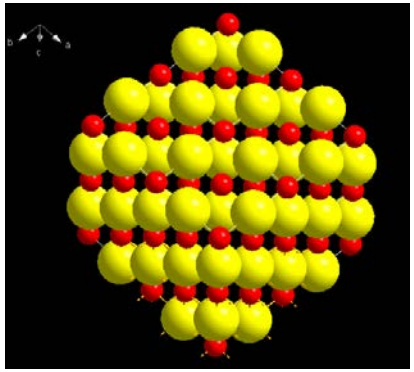
NaCl : заполнены все октаэдрические пустоты в 3-хслойной ПШУ анионов

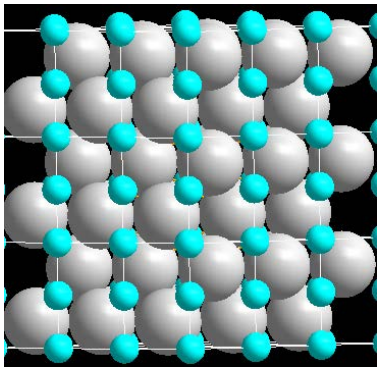


Атомы металла в слое полностью занятых октаэдрических пустот образуют мотив плотнейшего (гексагонального) слоя

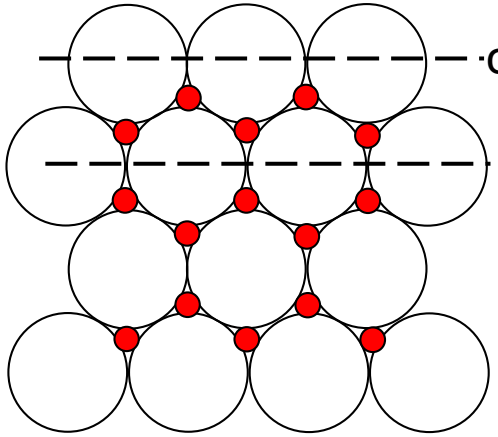


NiAs : заполнены все октаэдрические пустоты в 2-хслойной ПШУ анионов



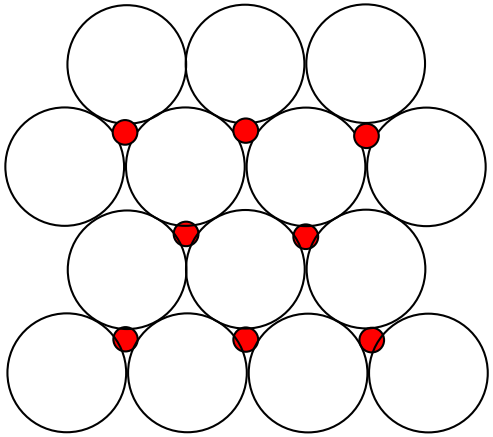


Бинарные соединения AX_n: катионы в пустотах плотной упаковки анионов

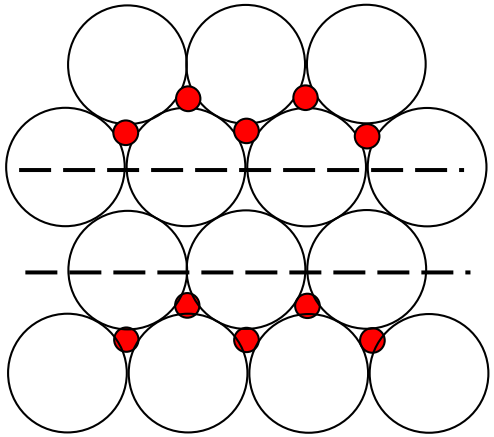


слой (схема)

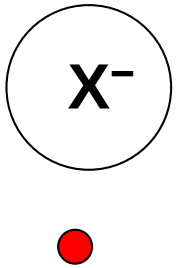
заполнены все пустоты



равномерно заполнена половина пустот (1/2+1/2+1/2...)

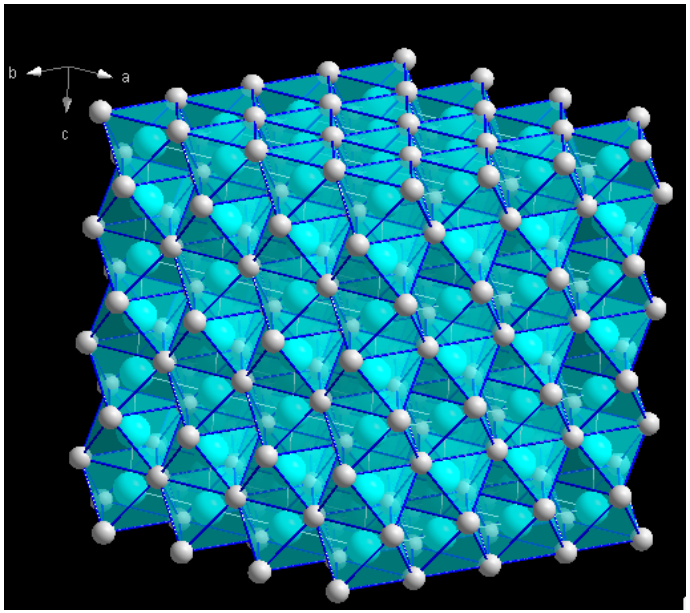


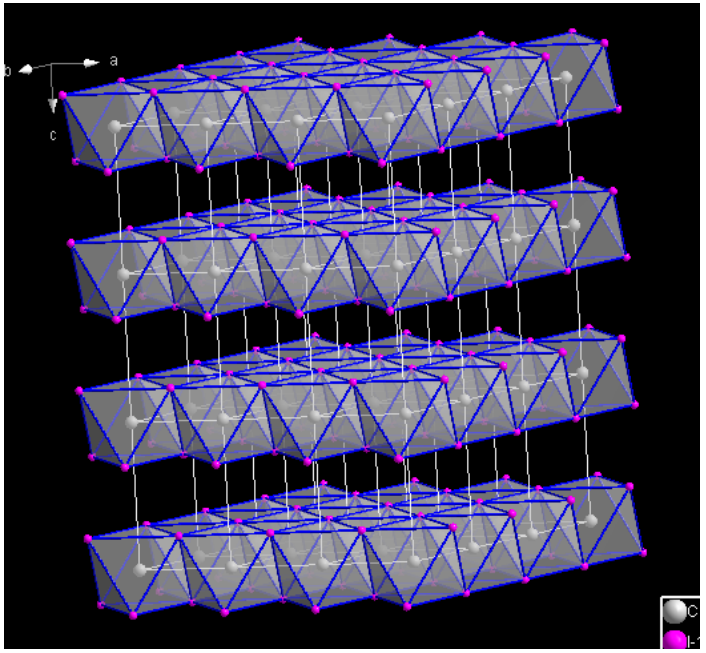
половина пустот заполнена послойно (1+0+1+0+...)



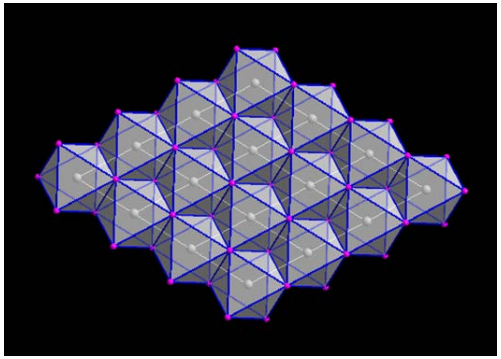
слабые межслоевые взаимодействия

Структурные типы на основе 2-хслойной ПШУ анионов: NiAs и CdI_2



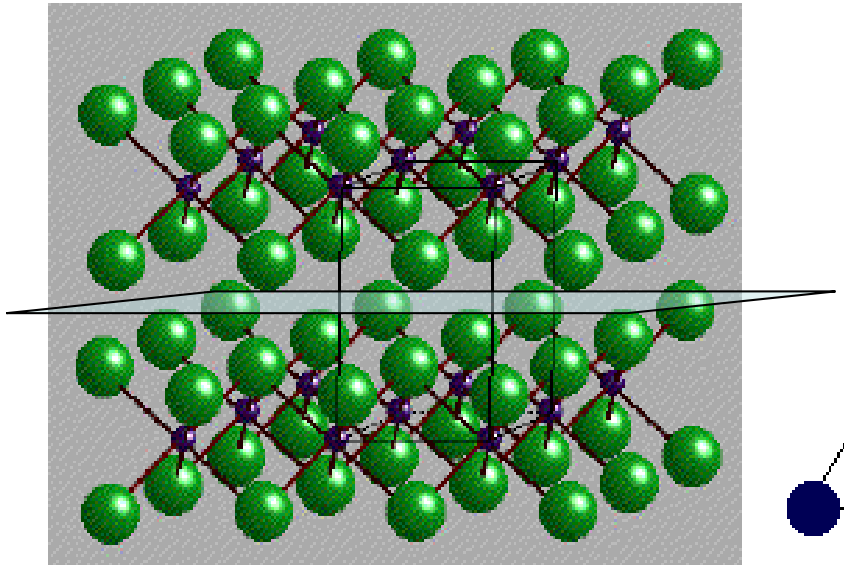


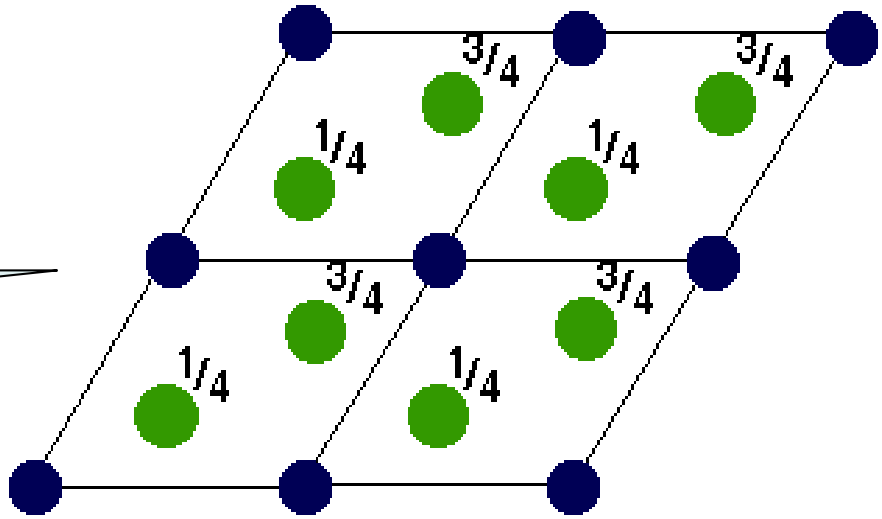
NiAs : заполнены все октаэдрические пустоты

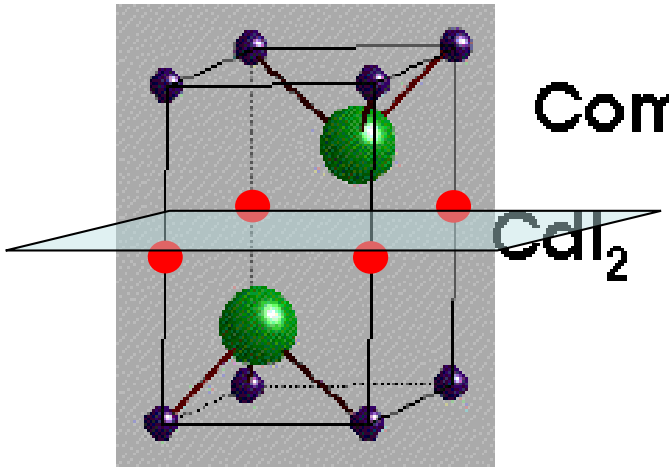


CdI_2 : заполнены 1/2 октаэдрических пустот послойно

Сравнение структур CdI_2 и NiAs





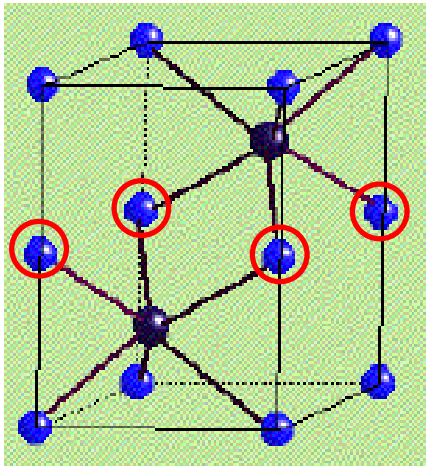


CdI_2

Comparison

vs

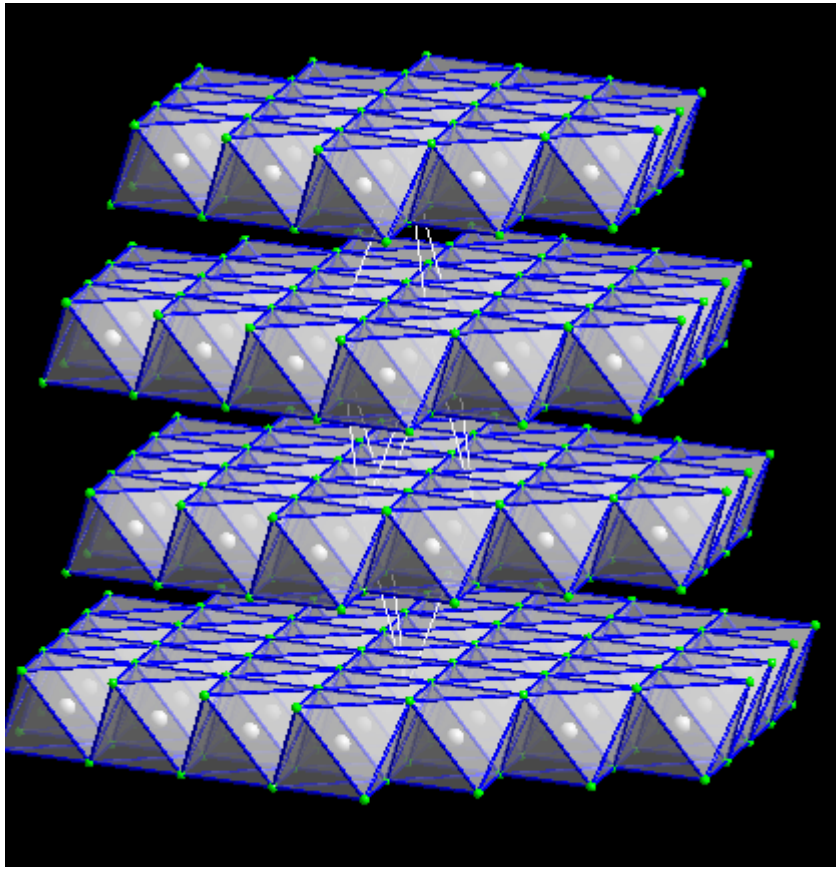
NiAs

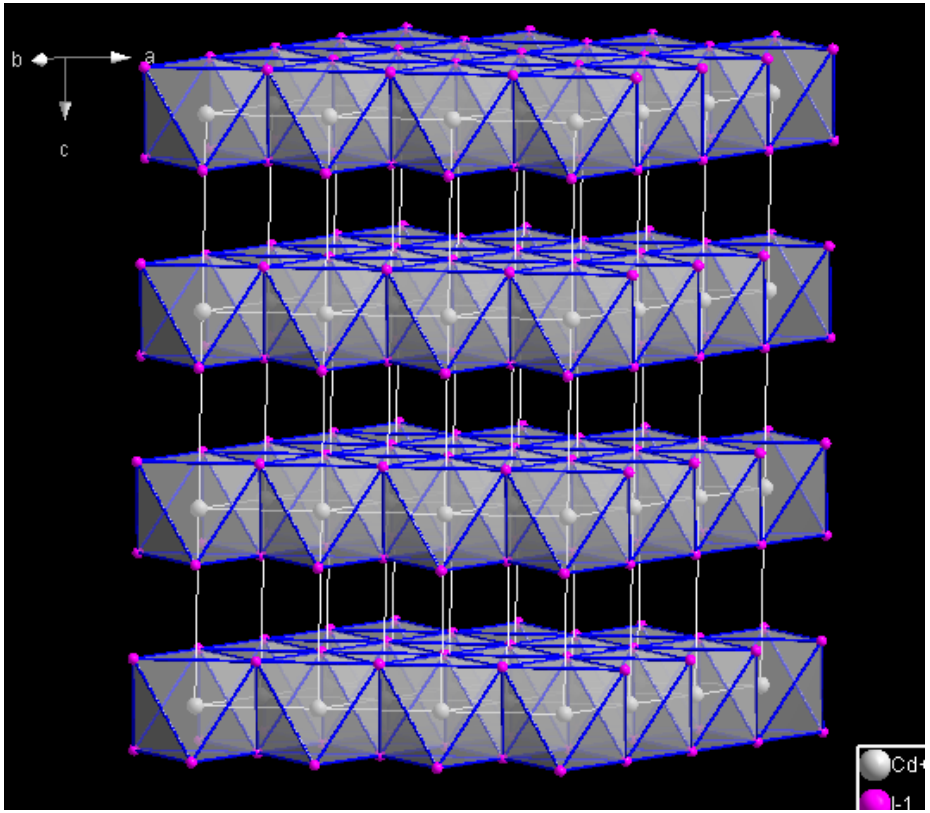


слоистая («гетеродесмическая»)

непрерывная («гомодесмическая»)

Другие структуры с послойным заполнением октаэдрических пустот **(1+0+1+0+...):** чередование пустых и заполненных слоев

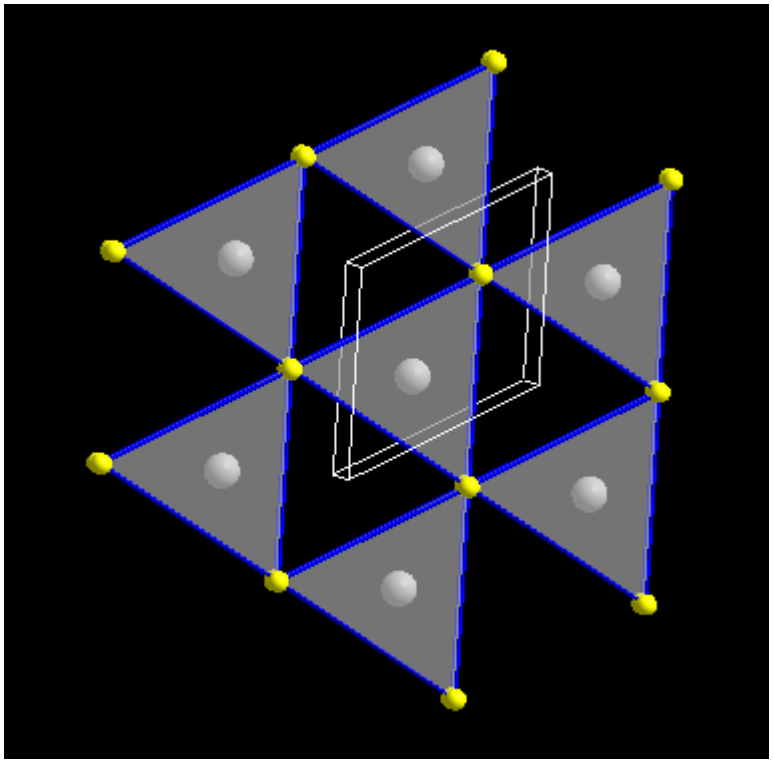


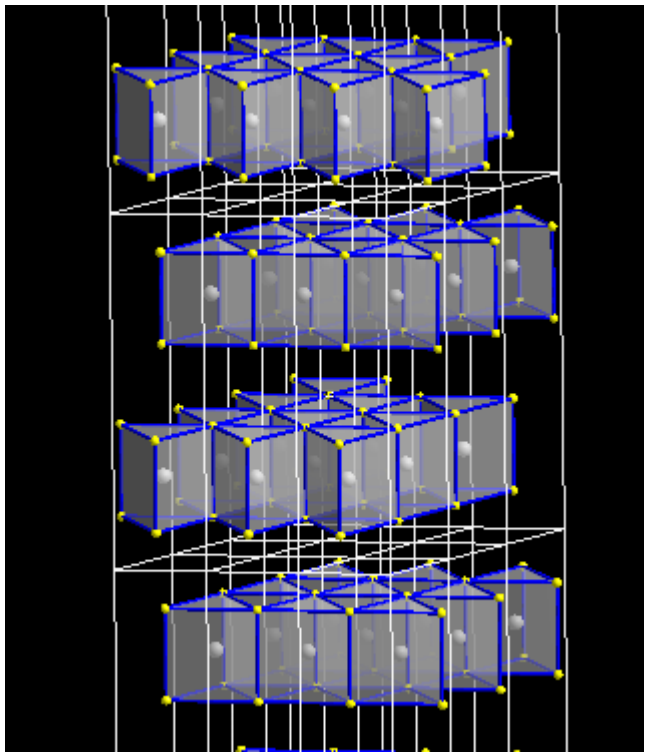


$CdCl_2$: 3-хслойная ПШУ анионов

CdI_2 : 2-хслойная ПШУ анионов

MoS_2 и NbS_2 : чередование пустых и заполненных тригональных призм в слое





MoS_2 : Слои из тригональных призм образуют 2-хслойную последовательность **AA BB AA BB …**

NbS_2 : Слои из тригональных призм образуют 3-хслойную последовательность **…AA BB CC AA BB CC …**

СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ СЛОИСТЫХ ДИСУЛЬФИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: CdI_2 и MoS_2

Ионные радиусы по Шеннону и координация атома M в MS_2

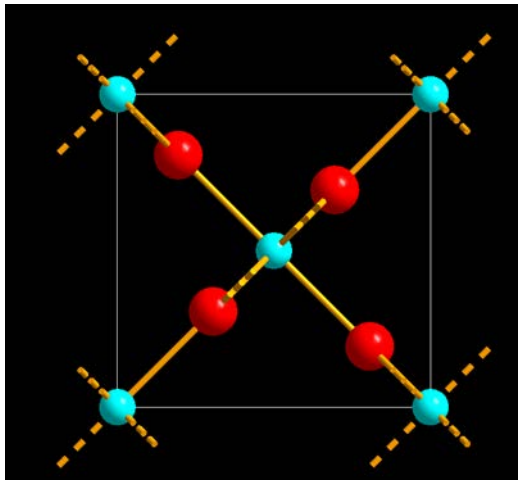
$R(Ti^{4+})$=0.60 Å октаэдр	$R(V^{4+})$=0.57 Å октаэдр	$R(Cr^{4+})$=0.55 Å октаэдр
$R(Zr^{4+})$=0.72 Å октаэдр	$R(Nb^{4+})$=0.68 Å триг. призма	$R(Mo^{4+})$=0.65 Å триг. призма
$R(Hf^{4+})$=0.71 Å октаэдр	$R(Ta^{4+})$=0.68 Å триг. призма	$R(W^{4+})$=0.66 Å триг. призма

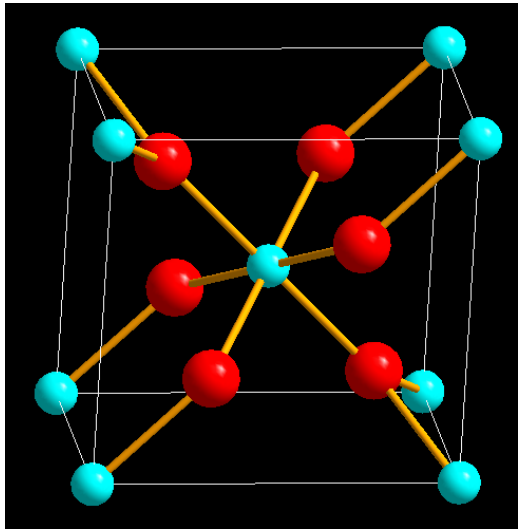
$R(S^{2-})$ = 1.84 Å

$r_{окт.}$ =0.41R=0.75 Å

$r_{призм}$=0.53R=0.97 Å

Структура рутила TiO_2: равномерное заполнение ½ октаэдрических пустот в 2-слойной ПШУ



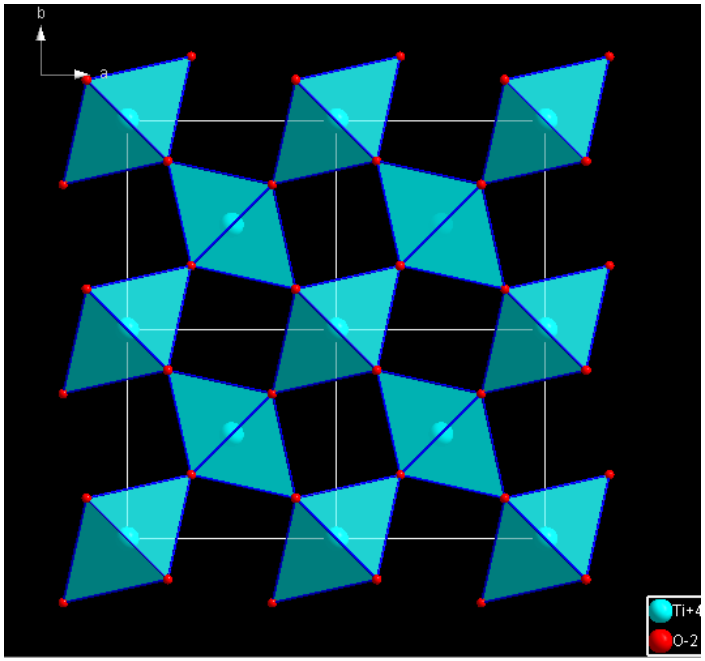


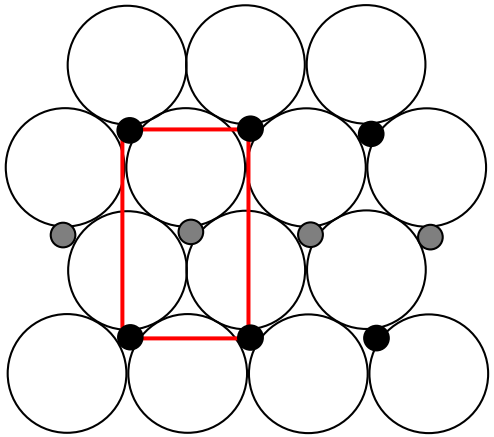
Тетрагональная сингония:
сильно искаженная ГПУ
атомов кислорода
КЧ = 11 + 2

$R(O^{2-})$=1.40 Å
$r_{окт}$=0.58 Å
$R(Ti^{4+})$=0.60 Å

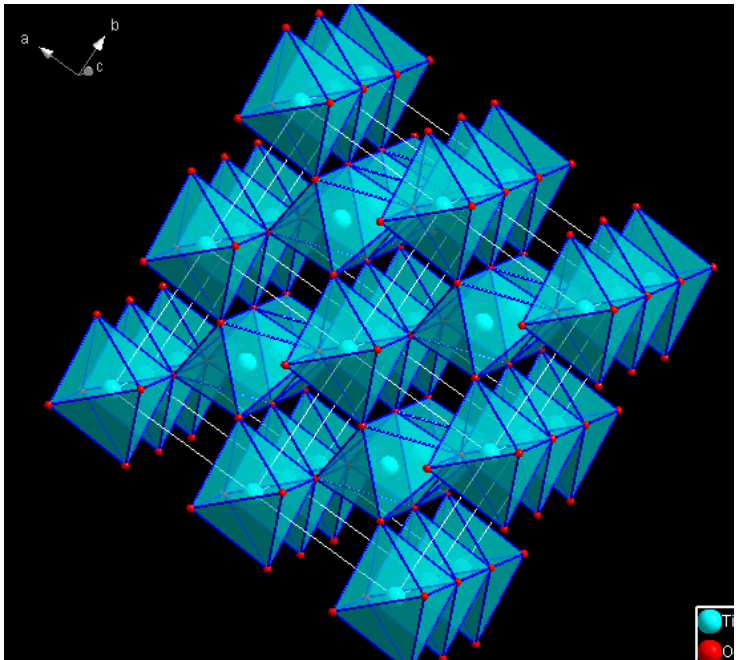
анионы …A B A B …
катионы …1/2+1/2+1/2+…

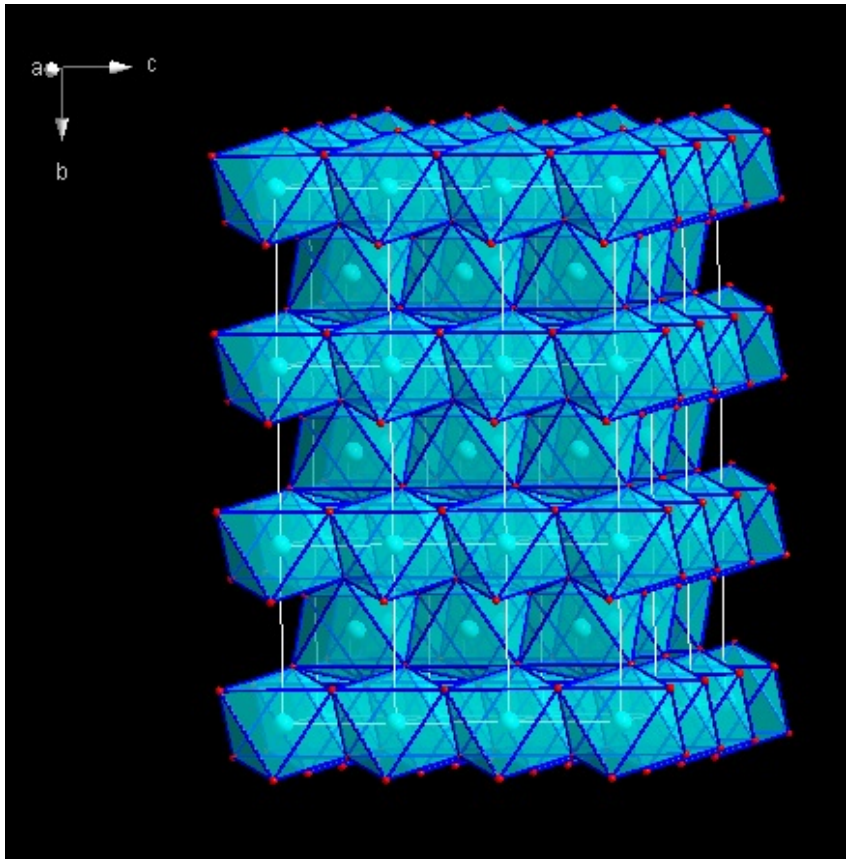
Подобный структурный тип: $CaCl_2$
$R(Cl^-)$=1.81 Å, $r_{окт}$=0.75 Å, $R(Ca^{2+})$=1.00 Å



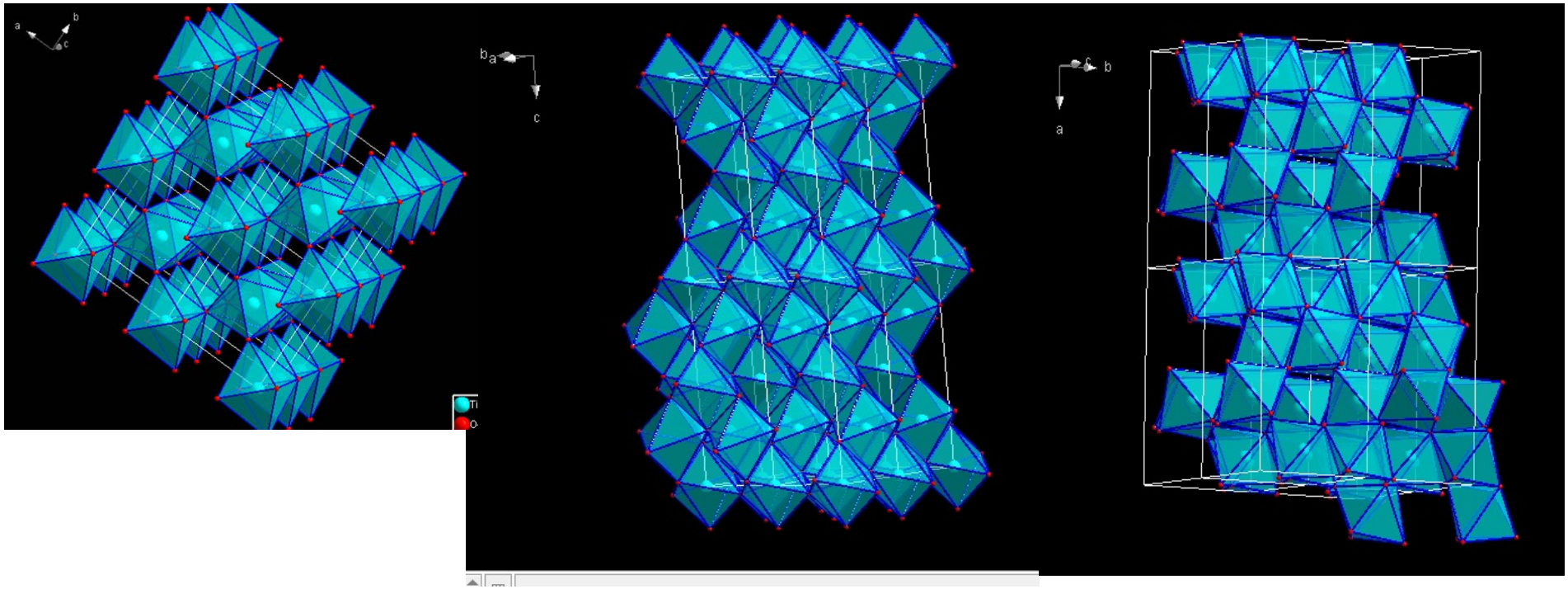


сдвиг 1/2





Полиморфные модификации TiO_2: разные способы сочленения октаэдров



рутил

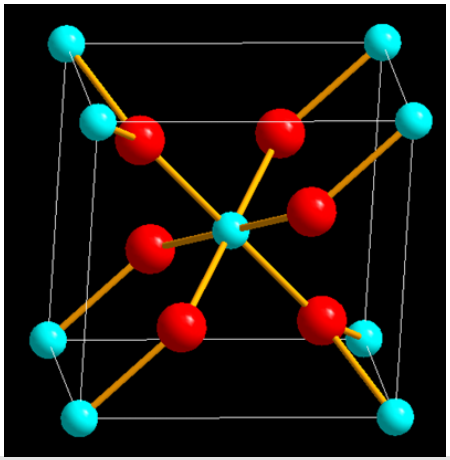
$P4_2/mnm$,
a=4.59 Å
c=2.96 Å
Z=2

анатаз

$I4_1/amd$,
a=4.49 Å
c=9.37 Å
Z=4

брукит

Pbca,
a=5.14 Å
b=5.45 Å
c=9.17 Å
Z=8



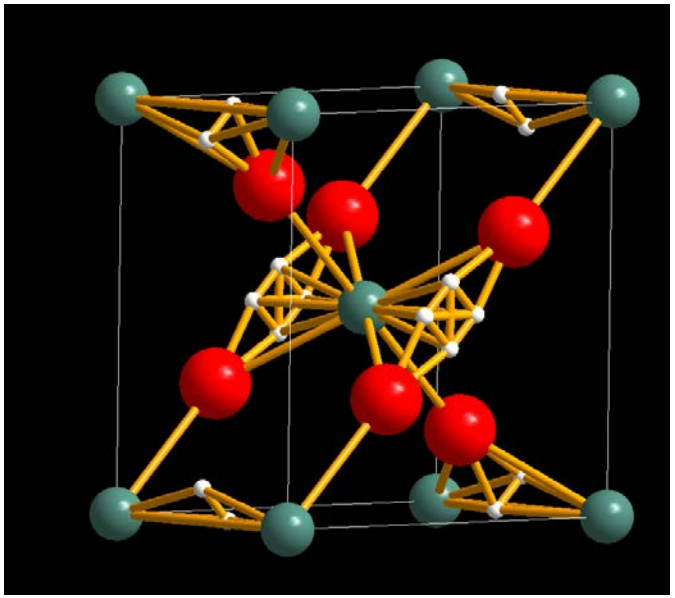
Space-group	P 42/m n m (136) - tetragonal
Cell	a=4.5941(1) Å c=2.9589(1) Å c/a=0.6441 V=62.45(0) Å^3 Z=2

293K

Table of distances

Dmin: 0 Dmax: 2.5 [Å] Angles Settings

Atom 1	Atom 2	Count	d 1,2 [A]
Ti1	O1	4x	1.9447(21)
	O1	1x	1.9862(32)
	O1	1x	1.9864(32)
O1	Ti1	2x	1.9448(21)
	Ti1	1x	1.9862(32)



Space-group	P 42/m n m (136) - tetragonal
Cell	a=4.5870 Å c=2.9540 Å c/a=0.6440 V=62.15 Å^3

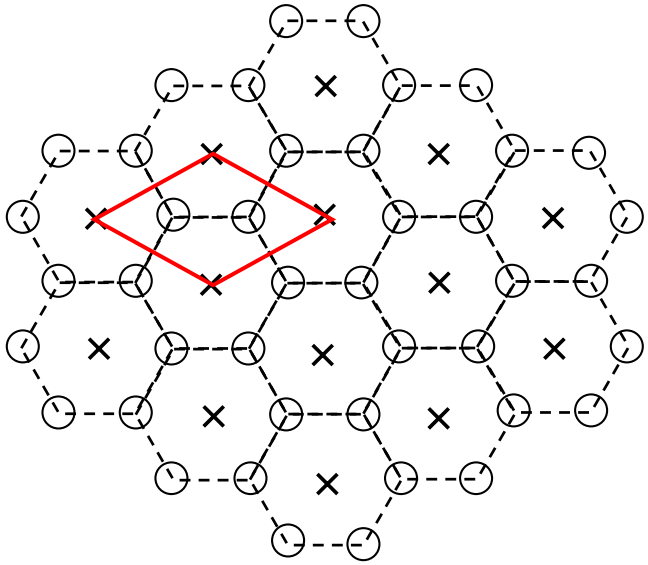
24K

Dmin: 0 Dmax: 2.5 [Å] Angles Settings

Atom 1	Atom 2	Count	d 1,2 [A]
Ti|Cr|Al|Nb|...	H	8x	1.5219
	O	4x	1.9467
	O	1x	1.9752
	O	1x	1.9755
O	H	2x	1.0417
	H	2x	1.5498
	Ti|Cr|Al|Nb...	2x	1.9468
	Ti|Cr|Al|Nb...	1x	1.9752

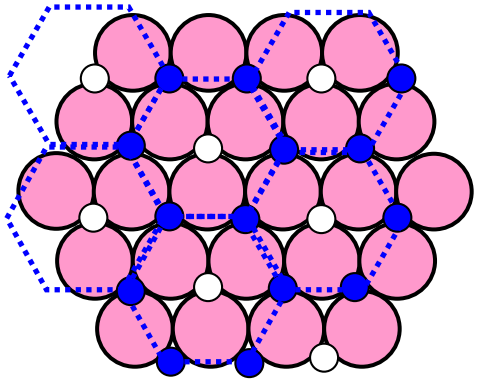
Корундовый мотив заполнения октаэдрических пустот: 2/3 позиций плотнейшего слоя

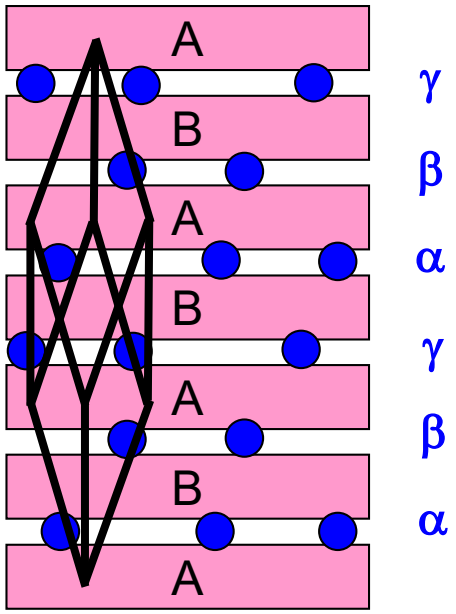
Тип корунда (α–Al_2O_3):
ГПУ анионов,
катионы равномерно заполняют
2/3 октаэдрических пустот
(2/3+2/3+2/3+…)



«корундовый слой»:
графитоподобные «соты»
из катионов Al^{3+}
(Al находится в октаэдрическом
окружении из атомов кислорода,
Связи Al-Al отсутствуют!)

Корунд α–Al_2O_3: равномерное заполнение октаэдрических пустот по «корундовому мотиву»





R-3c, Z=6

a = 4.758 Å

c = 12.991 Å

$\alpha=\beta=90°$, $\gamma=120°$

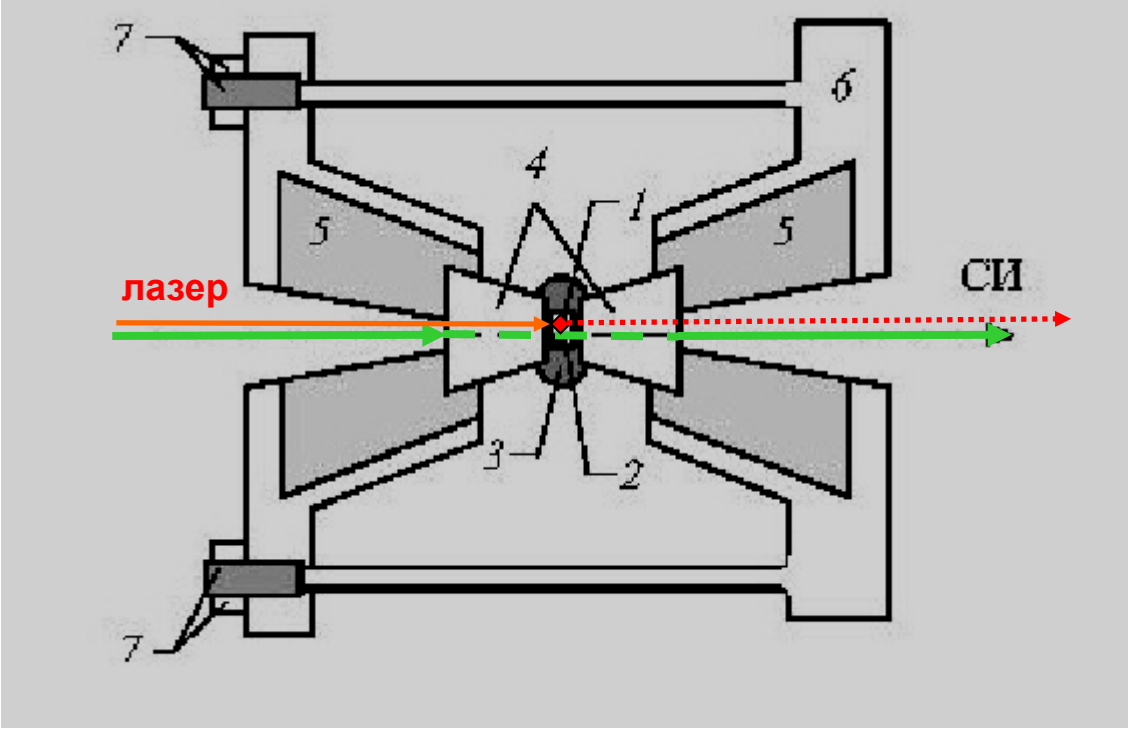
Изоструктурны: **V_2O_3, Cr_2O_3, α–Fe_2O_3**

Рубин: изоморфное замещение ≤1% Al^{3+} в α–**Al_2O_3** на Cr^{3+}.

(Al^{3+})=0.53 Å, R(Cr^{3+})=0.61 Å, $\Delta R/R$ = 15%

Драгоценный камень; первый лазерный материал

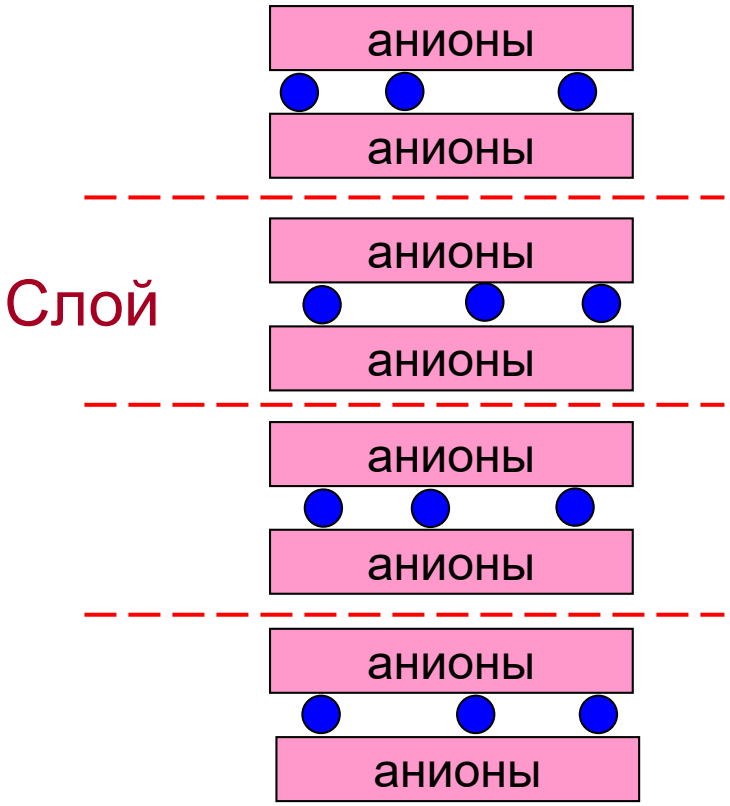
РСА под давлением: «алмазные наковальни»



1 – образец; 2 – кристалл рубина; 3 – рубашка (gasket);
4 – алмазные конусы («наковальни»), 5-7 – корпус ячейки ВД

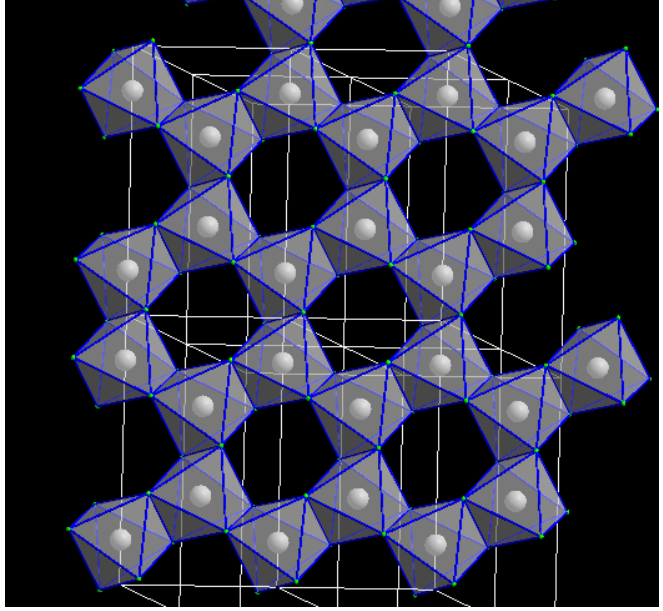
Diamond Anvil Cell (DAC)

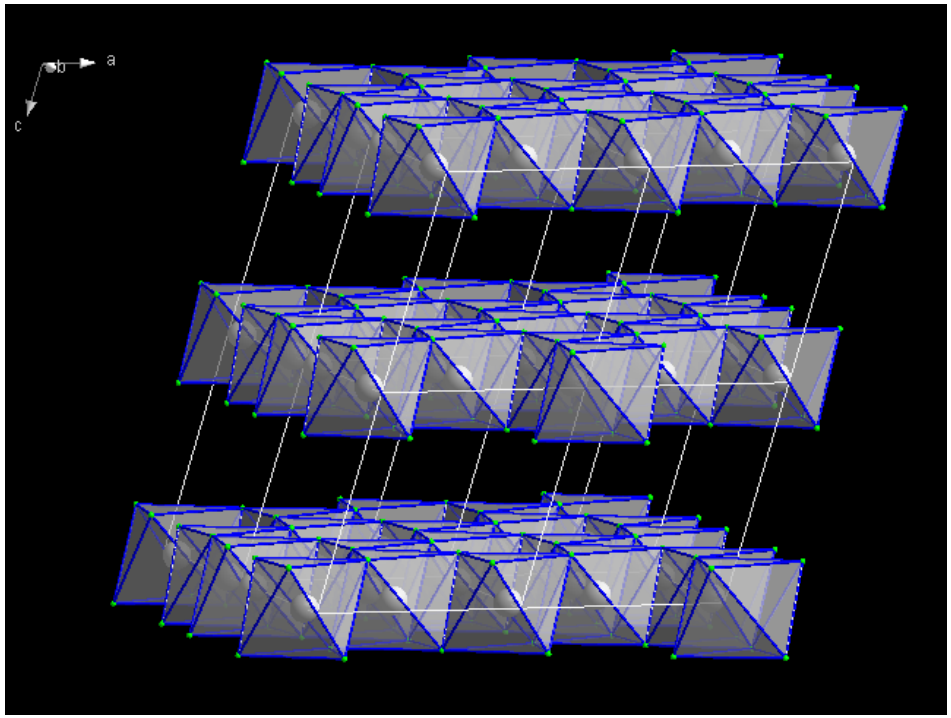
Слоистые структуры с корундовым мотивом заполнения октаэдрических пустот MX_3: $FeCl_3$, BiI_3, $CrCl_3$, $Al(OH)_3$ и др.



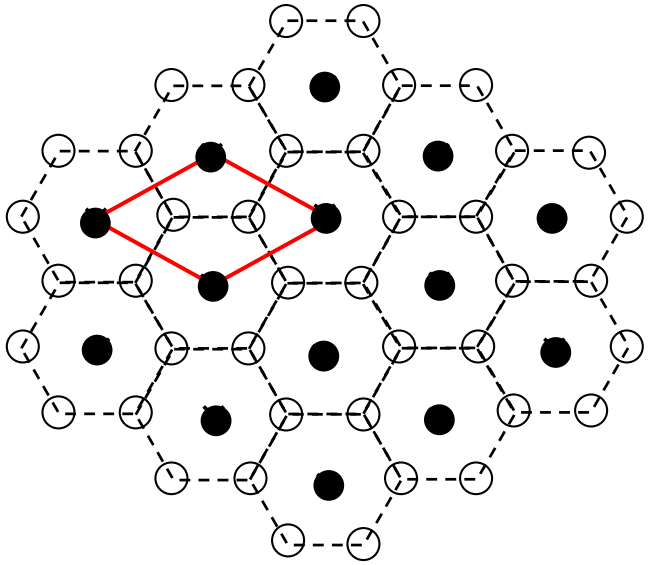
ГПУ анионов, катионы занимают октаэдрические пустоты по корундовому мотиву послойно: 2/3+0+2/3+0...

$AlCl_3$: послойное заполнение октаэдрических пустот по корундовому мотиву в моноклинном кристалле: C2/m, Z=4





Антикорундовый мотив в AlF_3
заполнение октаэдрических пустот
в 1/3 позиций плотнейшего слоя



AlF_3: R(F^-)=1.33 Å, $r_{окт}$=0.55 Å

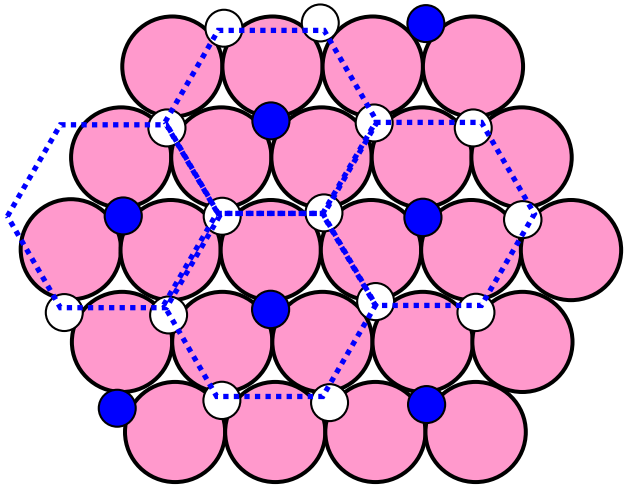
R $\bar{3}$, Z=6, a=4.925, c=12.448 Å

α–Al_2O_3: R(O^{2-})=1.40 Å, $r_{окт}$=0.58 Å

R $\bar{3}$*c*, Z=6, a=4.758, c=12.991 Å

R(Al^{3+})=0.53 Å

Антикорундовый мотив заполнения октаэдрических пустот



MF_3 (M = 3d-металлы)

α-$TiCl_3$, $ZrCl_3$

Равномерное заполнение октаэдрических пустот по антикорундовому мотиву : 1/3+1/3+1/3…

$d_{M...M} = 2\sqrt{3}R_X$

WCl_6

Послойное заполнение октаэдрических пустот. В заполненном слое атомы металла размещаются по антикорундовому мотиву: 1/3+0+1/3+0…

2. Описание тройных (тернарных) соединений $A_nB_mX_p$ в рамках ионной модели

Заполнение пустот в упаковках анионов

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

ZnS (сфалерит) → $CuFeS_2$ (халькопирит)

TiO_2 (рутил) → $ZnSb_2O_6$ (трирутил)

NaCl → α–$NaFeO_2$, Li_2PtO_3

α–Al_2O_3 (корунд) → $FeTiO_3$ (ильменит), и т.д.

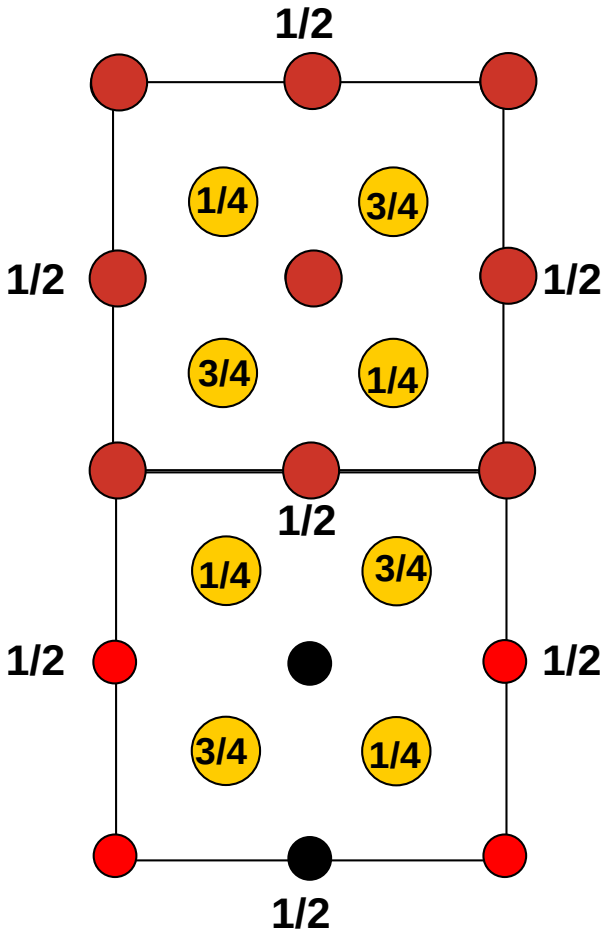
2. Заполнение разных пустот разными катионами

$MgAl_2O_4$, $FeCr_2O_4$, Fe_3O_4=$Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$ (шпинели)

3. Заполнение пустот в смешанных упаковках атомов

$CaTiO_3$, $BaTiO_3$, $KMnF_3$ (перовскиты); ReO_3, Na_xWO_3

Халькопирит $CuFeS_2$

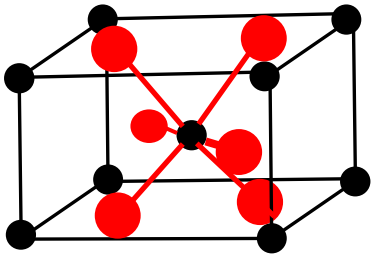


Талнахит $Cu_{0.5}Fe_{0.5}S$:
тип сфалерита, кубический, Z=4
атомы Cu и Fe (1:1) статистически занимают позиции Zn

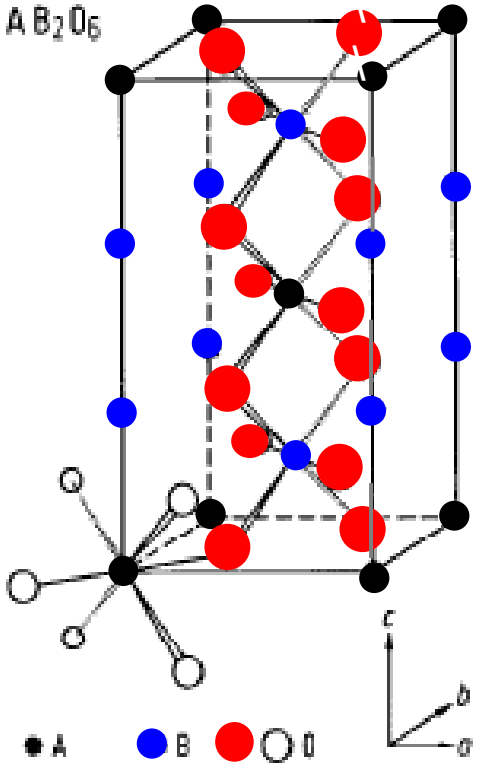
Халькопирит $CuFeS_2$:
удвоенная ячейка, тетрагональный, Z=4, атомы Cu и Fe чередуются в позициях Zn

пример сверхструктурного упорядочения

Тройные соединения на основе рутила



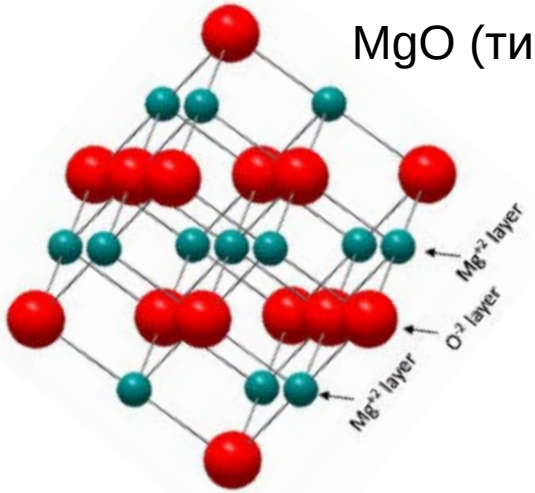
ABO_4: статистическое заполнение катионных позиций в типе рутила $M^{III}Sb^{V}O_4$ (M = V, Cr, Fe, Al, Ga), $CrNbO_4$, $RhVO_4$



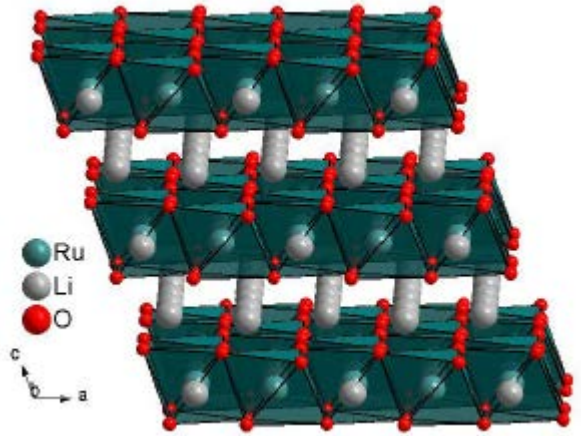
AB_2O_6 ***трирутил***: сверхструктурное упорядочение катионных позиций в типе рутила $NbSb_2O_6$, Li_2MoF_6, и др.

Сверхструктурное заполнение октаэдрических пустот катионами A и B в типе NaCl

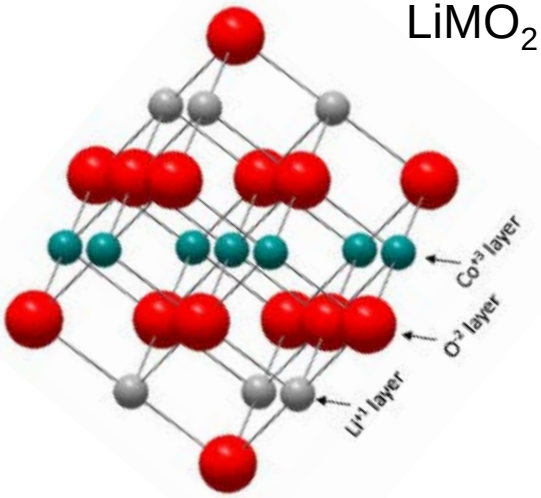
MgO (тип NaCl)

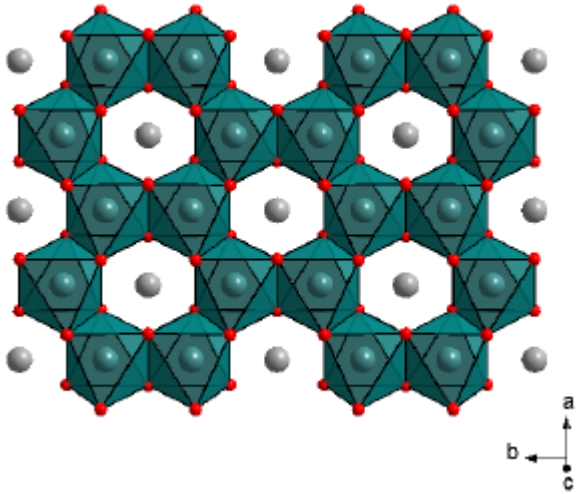


Li_2MO_3 (M = Ru, Ir, Pt)



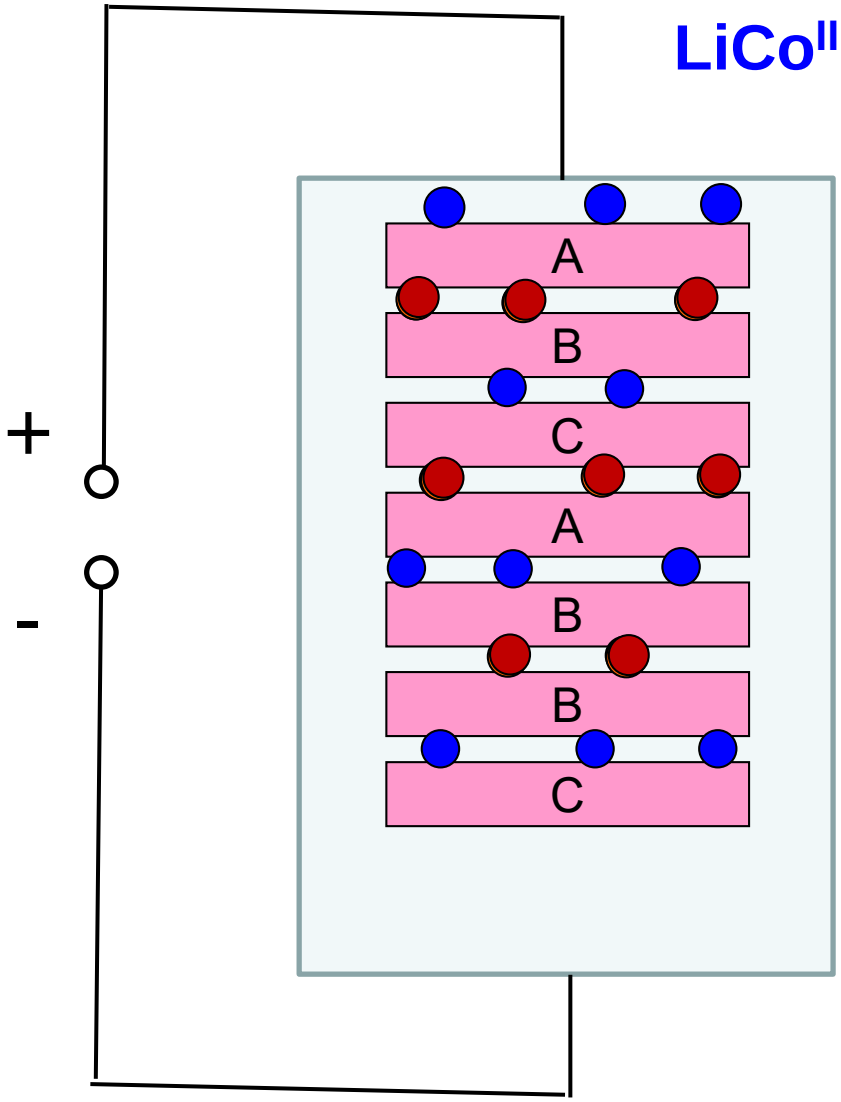
$LiMO_2$ (M = Co, Ni, Mn)





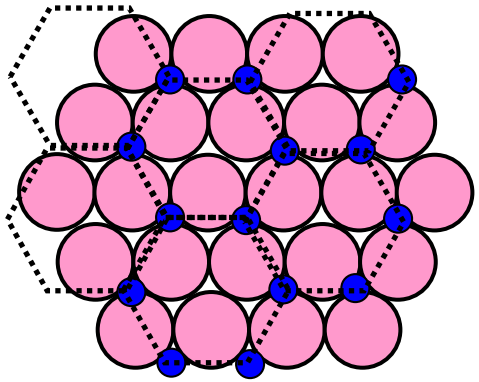
Совместное заполнение пустот в слое A_2B

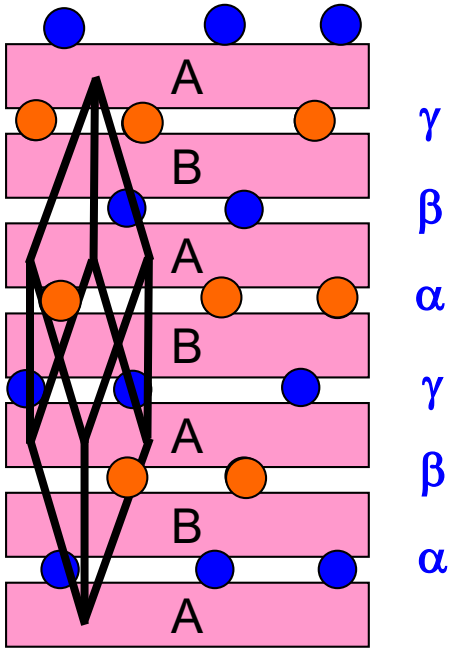
Как заряжается литиевая батарейка



$$LiCo^{III}O_2 \rightarrow Li_xCo^{III,IV}O_2 + (1–x)Li^+$$

Ильменит $FeTiO_3$





Выводится из структуры

α–Al_2O_3 (корунда)

Простр. группа **R $\bar{3}$, Z=6**

a = 5.082 Å, ***c*** = 14.027 Å

(у корунда ***a*** = 4.758 Å, ***c*** = 12.991 Å)

$\alpha=\beta=90°$, $\gamma=120°$

чередование атомов **Fe** и **Ti**

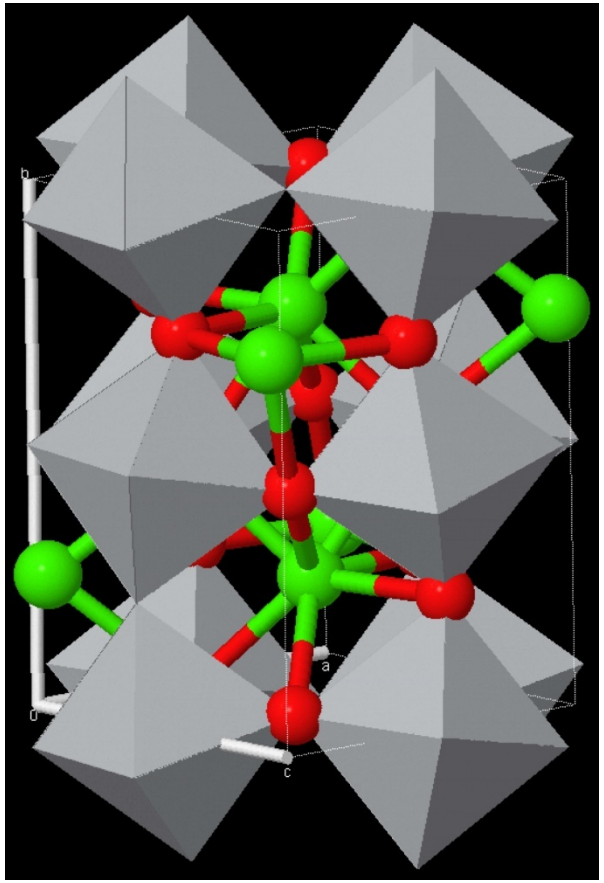
в позициях **Al** структуры корунда

(«сверхструктура»)

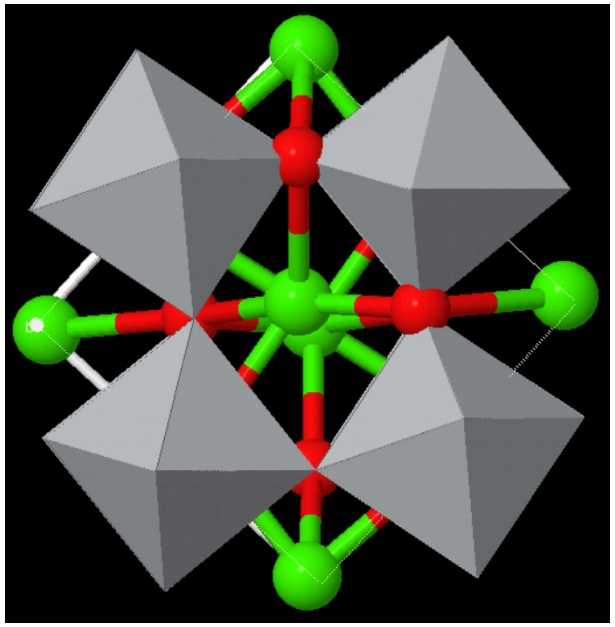
$CaTiO_3$ перовскит



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

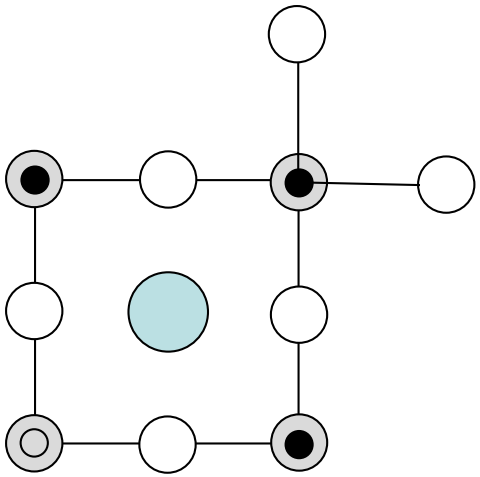


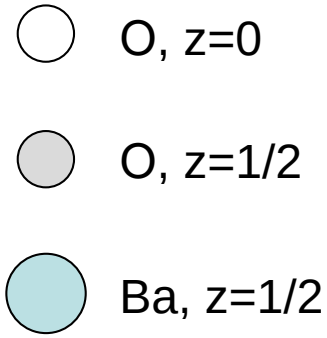
Пр. гр. Pcmn, Z=4

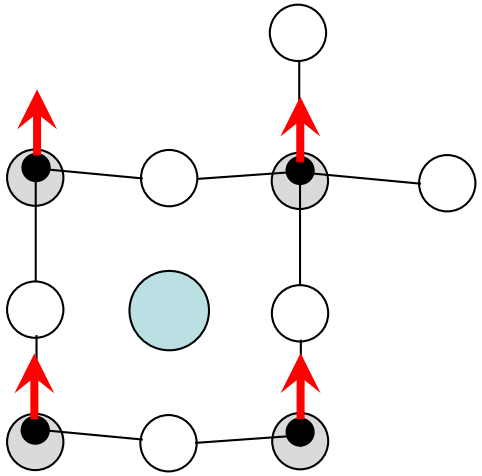


Проекция вдоль направления ***c***

Переход $BaTiO_3$ в сегнетоэлектрическую фазу



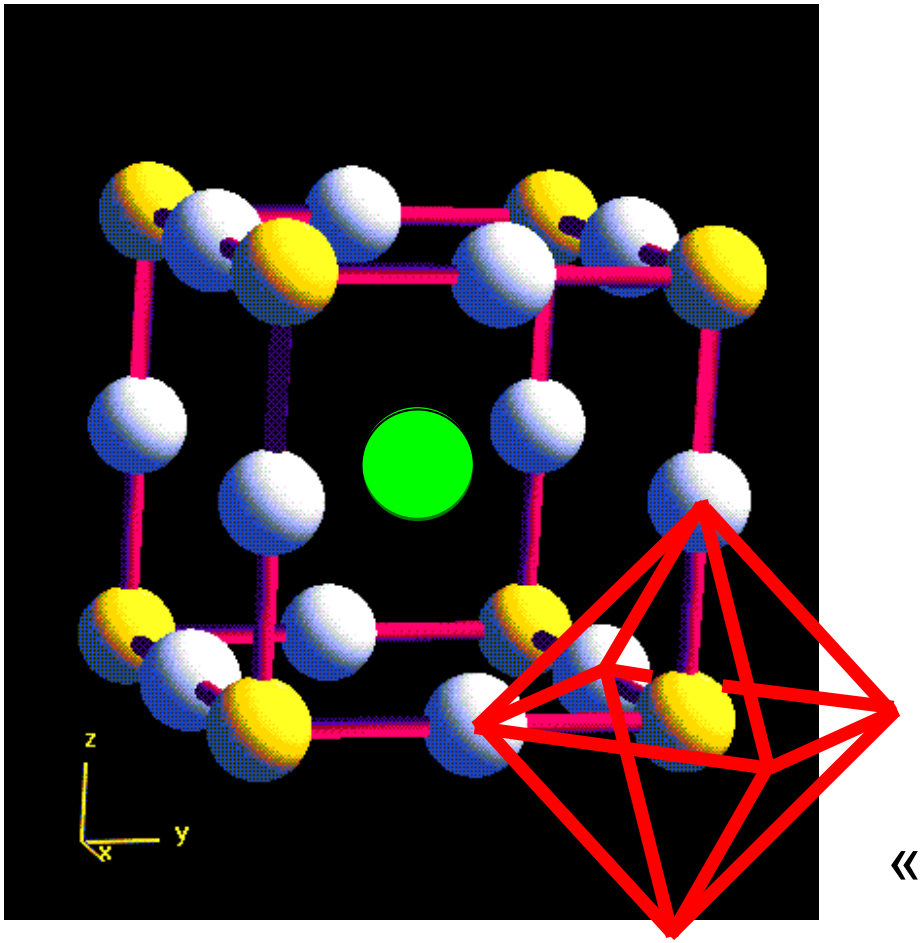




>120 °C: диэлектрическая («параэлектрическая») фаза,
Кубический, P m $\bar{3}$ m, Z=1,
атом Ti в позиции 0,0,0,
атом Ba в позиции ½, ½. ½
Катионы Ti^{4+} разупорядочены вокруг центров слишком больших для них октаэдрических пустот.
РСА определяет центр «облака» $\rho_{эл}$ в центре октаэдра TiO_6, суммарный дипольный момент элементарной ячейки = 0

<120 °C: сегнетоэлектрическая («ферроэлектрическая») фаза,
Тетрагональный, P 4mm, Z=1
Катионы Ti^{4+} упорядочены в позициях, ~на 0.1 Å сдвинутых к одной вершине октаэдра TiO_6 по координатной трансляции ***c***. Дипольный момент элементарной ячейки ≠ 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: P m $\bar{3}$ m

Unit cell dimensions:

a = 3.748 Å, **Z=1**

Atomic positions:

Re at (0, 0, 0)

O at (1/2, 0, 0)

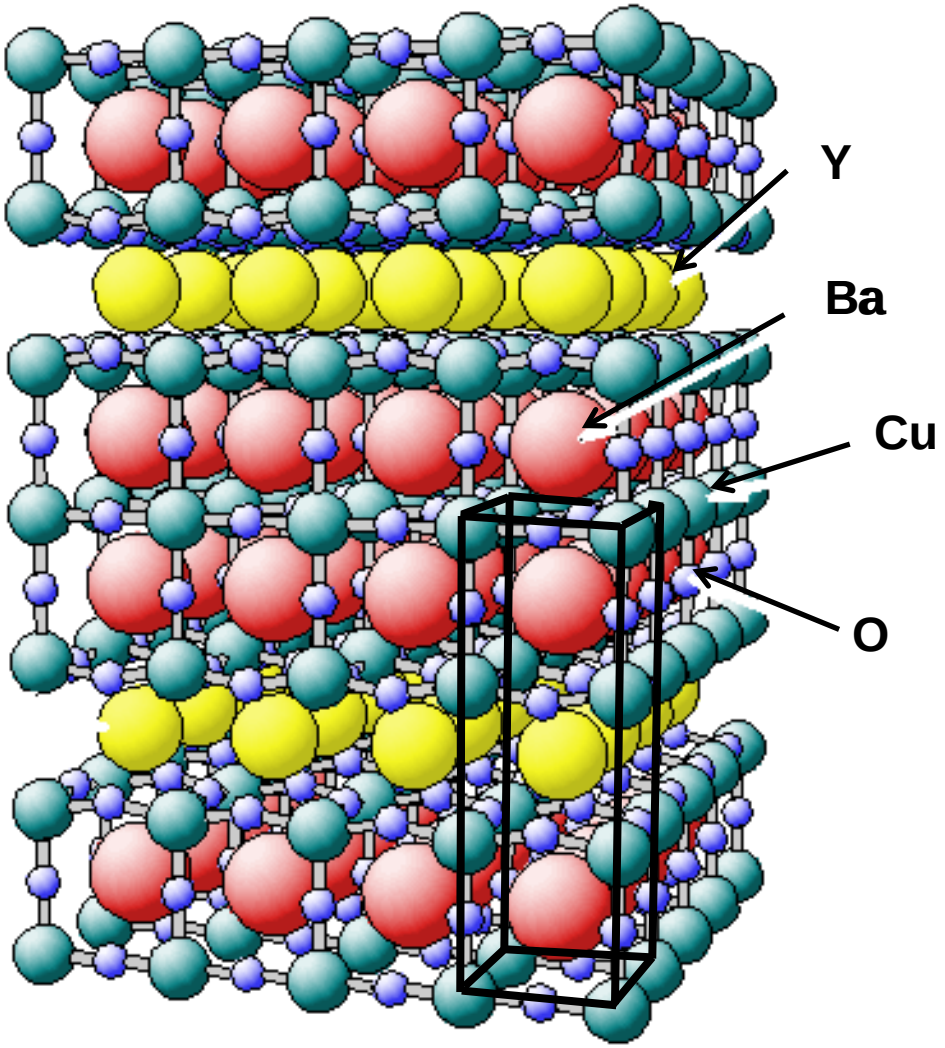
«перовскит ABO_3 без атома A»

Na_xWO_3: структурный тип перовскита, 0<x<1

Высокотемпературный сверхпроводник «1-2-3»

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$

двойной дефектный перовскитовый слой



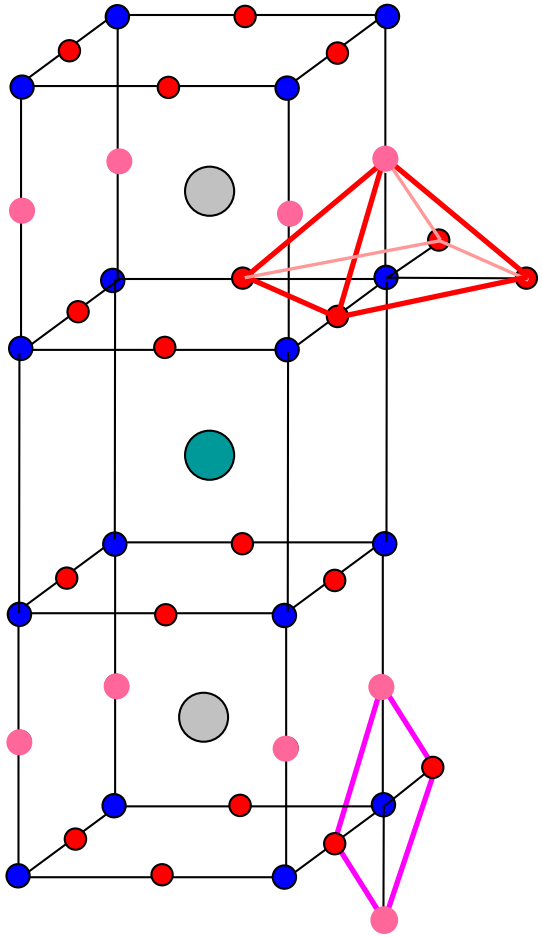
Структура и состав ВТСП

Y

Ba

Cu

O



$Y^{III}Ba^{II}_2Cu^{III}_3O_8$

$Y^{III}Ba^{II}_2Cu^{II}_3O_{6.5}$

$Y^{III}Ba^{II}_2Cu^{II}_3O_{6.5+x}$

$YBa_2Cu_3O_{6.8}$

Pmmm, Z=1

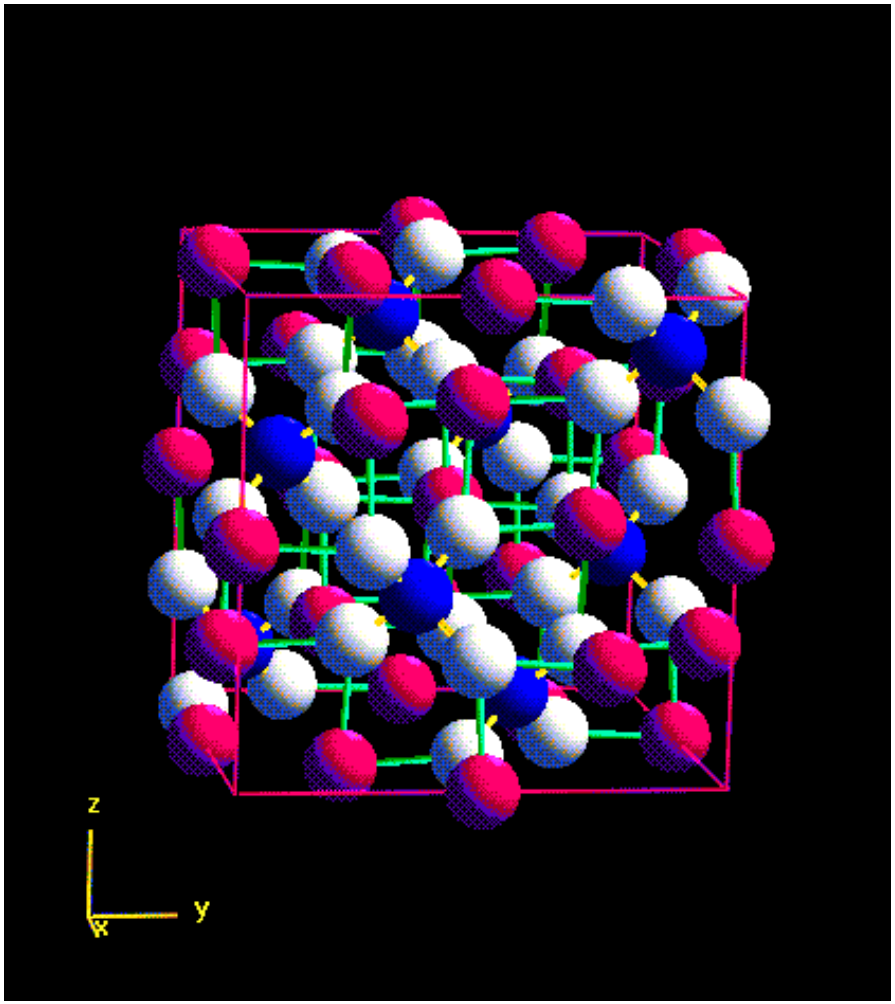
a = 3.888

b = 11.693

c = 3.818 Å

T_c = 92 K

Тип шпинели AB_2O_4



$MgAl_2O_4$

Spinel

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

Unit cell dimensions:

a = 8.075 Å , **Z = 8**

Atomic positions:

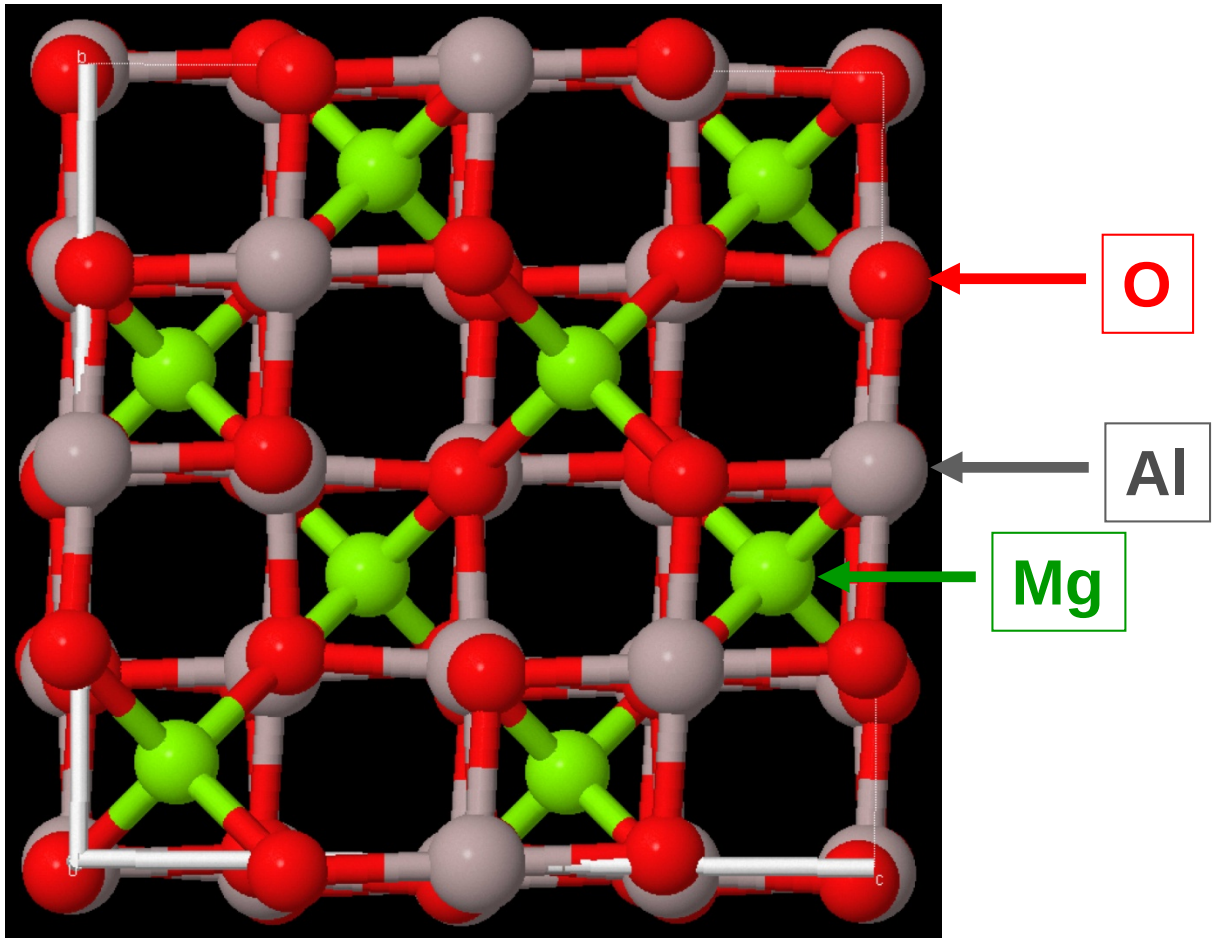
Mg at (0, 0, 0)

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

O at (0.387, 0.387, 0.387)

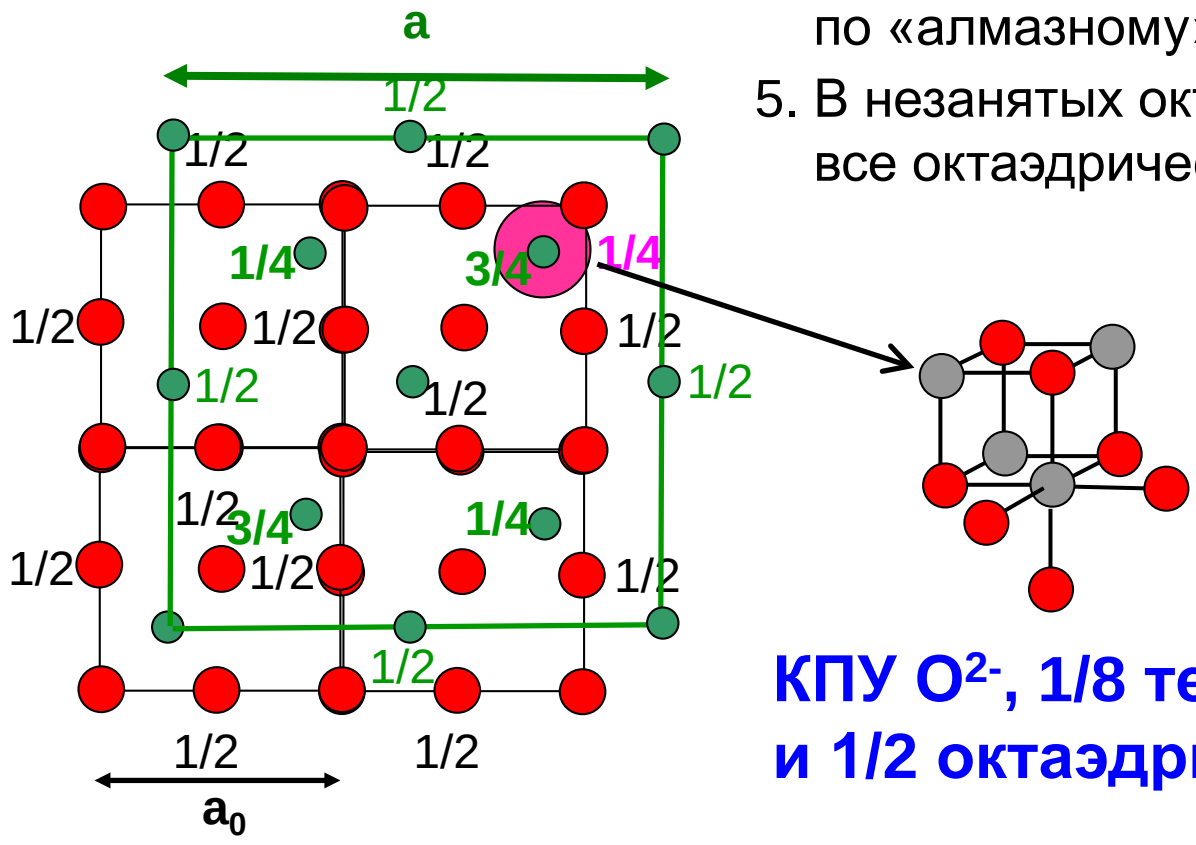
$NiFe_2O_4$, $Fe_3O_4 = Fe^{II}Fe^{III}{}_2O_4$
многие магнитные материалы

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



Как построить элементарную ячейку шпинели

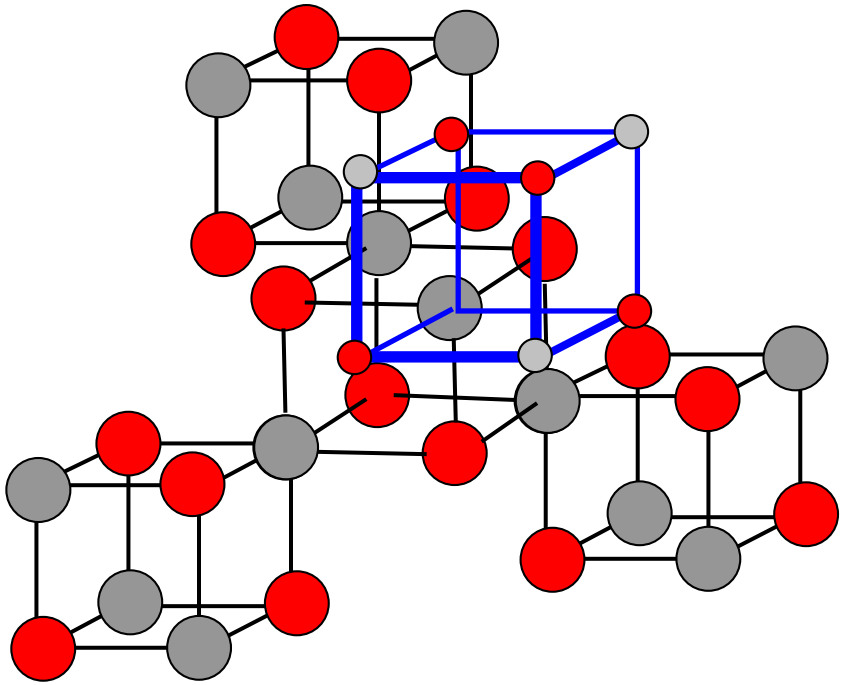
1. Взять ГЦК-ячейку из атомов О (4 О)
2. Удвоить ребра этой ячейки: $a=2a_0$ (**32 О**)
3. Перенести начало координат в тетраэдрическую пустоту (1/8 1/8 1/8)
4. В новой ячейке заполнить тетр. пустоты по «алмазному» закону (**8 А**)
5. В незанятых октантах заполнить все октаэдрические пустоты (**16 В**)



$A_8B_{16}O_{32}$

КПУ O^{2-}, 1/8 тетраэдрических (А) и 1/2 октаэдрических пустот (В)

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



Описание в терминах упаковок: КПУ O^{2-}, заняты 1/8 тетраэдрических (**A**) и 1/2 октаэдрических пустот (**B**)

Виды шпинелей

Нормальная шпинель: $AB_2O_4 = A^{тетр}(B^{окт})_2O_4$
$MgAl_2O_4$, **$ZnFe_2O_4$**, **Co_3O_4**=$Co^{II}Co^{III}{}_2O_4$

Обращенная шпинель: $B(AB)O_4 = B^{тетр}(A^{окт}B^{окт})O_4$
$MgFe_2O_4$, **Mg_2TiO_4**=$Mg^{II}(Mg^{II},Ti^{IV})O_4$,
Fe_3O_4 (магнетит) = $Fe^{III}(Fe^{II},Fe^{III})O_4$

Промежуточные заселенности (смешанная шпинель),
Магнитные переходы

γ–Fe_2O_3: кубическая сингония, дефектная шпинель
$Fe_{\sim 21.7}O_{32}=Fe^{III}(\square_{1/3}Fe^{III}{}_{5/3})O_4$, также **γ–$Al_2O_3$**

Халькошпинели **MCr_2X_4** (M=Cd, Hg, Cu, Zn; X = S, Se. Te)

А.Вест, Химия твердого тела, т.2, разд. 16.3