

УДК 536.75+620.193

ПЕРОВСКИТЫ (ТИПА 2—4)

А.Г. Рябухин

e-mail: vic@fizchim.susu.ac.ru

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 17 апреля 2002 г.

Перовскитами называют соединения, аналогичные CaTiO_3 , имеющие иной катионный состав. Эти вещества обладают рядом ценных в практическом отношении свойств: сегнето- и антисегнетоэлектрики, ферромагнетики и т. д. Все эти свойства определяются составом и структурой соединений. Перовскиты, в состав которых входят лантаноиды, как правило, обладают электронной проводимостью.

Чаще всего их бруттоформулу изображают, как $A[\text{BO}_3]$, где A — двухзарядный, B — четырехзарядный катион. Очевидно, что A и B могут быть оба трехзарядными.

В этой структуре ($\text{Pm}\bar{3}m-1$) атомы A располагаются в центрах кубических элементарных ячеек (A и O образуют кубическую гранецентрированную решетку). Атом A таким образом окружен 12 атомами кислорода. Атом B окружен по октаэдру шестью атомами кислорода [1—4]. Такому распределению атомов отвечают дебаевские радиусы экранирования пропорциональные r_{DZnS} для атомов A (двухзарядные катионы) и r_{DNaCl} для атомов B (четырёхзарядные катионы).

Принцип расчета параметра кристаллической решетки на примере оксидшпинели впервое рассмотрен в работе [3], а затем развит на примерах нормальных и обращенных оксидшпинелей [6] и сульфидшпинелей [7]. Величины эффективных радиусов катионов и минимальных радиусов анионов обоснованы и приведены в работах [8, 9].

Для удобства использования предлагаемой модели расчетов параметров решеток перовскитов типа 2—4 в табл. 1 приведен порядок вычислений. Во всех таблицах размеры приведены в ангстремах. Поскольку в целом строение, связывающее фрагменты структуры (четырёхзарядные катионы с кислородным окружением) и двухзарядные катионы представляются как

структурный тип CsCl , то геометрический фактор составляет $\alpha = \frac{\sqrt{3}}{2}$, то есть $r_p = 0,8660254d$.

Графы 5—7 (табл. 1) позволяют рассчитывать размеры фрагментов, межъядерные расстояния r_p и параметр решетки.

В табл. 2 приведены примеры рассчитанных размеров кислородных структурных фрагментов. Здесь же помещены эффективные радиусы четырехзарядных катионов и реальные радиусы ионов кислорода в этих фрагментах. Из приведенных результатов следует, что с увеличением радиуса четырехзарядного катиона увеличивается размер кислородного фрагмента, но уменьшается реальный радиус иона кислорода.

В табл. 3 приведены результаты расчетов параметров решеток некоторых перовскитов в сравнении с экспериментальными. Как видно из данных табл. 3 согласие хорошее. Для части перовскитов в справочной литературе данные отсутствуют, но согласие расчетных и экспериментальных величин вселяет уверенность в правильности избранного пути.

Таблица 1

Порядок расчета параметра решетки d оксид–перовскита типа 2—4

Перовскит $\text{Me}^{2+}[\text{Me}^{4+}\text{O}_3]$		
1	r_H r_{BH}	r^{2+} r^{4+}
2	z_H z_{BH}	2 4
3	r_{DH} r_{DBH}	$r_{DZnS} \cdot 3\sqrt{2} = 17,581767 \cdot 3\sqrt{2} = 74,593120$ $r_{DNaCl} \left(2 + \sqrt{\frac{3}{2}}\right) = 31,45393 \left(2 + \sqrt{\frac{3}{2}}\right) = 101,430900$
4	$\Delta r_D = r_{DBH} - r_{DH}$	26,837780
5	$r_{[]}$	$r_{BH} + \frac{\Delta r_D \cdot r_{BH} \cdot 1,35806}{\Delta r_D \cdot r_{BH} - 1,844327}$
6	r_D	$r_H + \frac{r_{DH} \cdot r_H \cdot r_{[]}}{r_{DH} \cdot r_H - r_{[]}^2}$
7	d	$1,1547035r_p$

Таблица 2

Параметры решеток кислородных структурных фрагментов перовскитов

	Фрагмент $\text{Me}^{4+}\text{O}_3^{2-}$	$r_{\text{O}^{2-}}$	$r_{[]}$	Фрагмент $\text{Me}^{4+}\text{O}_3^{2-}$	$r_{\text{O}^{2-}}$	$r_{[]}$
	1	2	3	4	5	6
1	TiO_3^{2-} 0,61520	1,52884	2,14404	PrO_3^{2-} 0,94993	1,46397	2,41390
2	SnO_3^{2-} 0,71947	1,50148	2,21995	UO_3^{2-} 0,96828	1,46181	2,43009
3	HfO_3^{2-} 0,78297	1,48873	2,27170	CeO_3^{2-} 0,96920	1,46170	2,43020
4	ZrO_3^{2-} 0,8015	1,48542	2,28692	ThO_3^{2-} 1,03411	1,45473	2,48884

Сравнение расчетных и экспериментальных параметров решеток перовскитов типа 2—4

	Фрагмент $r_{[j]}$	Cd 0,92692 69,141855	Ca 1,01202 75,489729	Pb 1,11485 83,160140	Sr 1,15779 86,363168	Ba 1,36369 101,721892
	1	2	3	4	5	6
1	TiO_3^{2-} 2,14404 4,596908	3,72236 $\frac{3,730}{*} \rightarrow$ 3,7225 [10]	3,80484 3,8048 [11]	3,90790 3,900* \rightarrow 3,9079 [11]	3,95181 3,952 [12]	4,16755 $\frac{4,176}{*} \rightarrow$ 4,1676 [11]
2	SnO_3^{2-} 2,211995 4,928178	3,83042 —	3,91099 $\frac{3,919}{*} \rightarrow$ 3,911 [12]	4,01217 —	4,04901 4,033** 4,049 [10]	4,26854 4,2685 [10]
3	HfO_3^{2-} 2,27170 5,160621	3,90503 —	3,98419 —	4,08400 —	4,12674 4,127 [11]	4,33798 4,338 [10]
4	ZrO_3^{2-} 2,28692 5,230003	3,92712 —	4,00586 3,998* \rightarrow 4,006 [11]	4,10525 4,097* \rightarrow 4,1053 [11]	4,14783 4,148 [11]	4,35849 $\frac{4,367}{*} \rightarrow$ 4,3582 [12]
5	PrO_3^{2-} 2,41390 5,826913	4,11417 —	4,18906 —	4,28467 —	4,32590 4,326 [11]	4,53135 $\frac{4,541}{*} \rightarrow$ 4,5314 [12]
6	CeO_3^{2-} 2,43020 5,905872	4,13855 —	4,21290 —	4,30799 4,308 [11]	4,34904 4,349 [11]	4,55372 $\frac{4,572}{**} \rightarrow$ 4,5536 [11]
7	ThO_3^{2-} 2,48884 6,194325	4,22698 $\frac{4,244}{**} \rightarrow$ 4,227 [10]	4,29934 —	4,39248 $\frac{4,401}{*} \rightarrow$ 4,3925 [10]	4,43282 4,433 [10]	4,63487 4,635 [11]

В рассмотренных перовскитах типа 2—4 размеры двухзарядных катионов лежат в пределах 0,92692—1,36369, а четырехзарядных — 0,61520—1,03411. Из канонов кристаллохимии следует, что катионы, радиусы которых лежат в этих пределах, могут образовать соединения со структурой перовскита типа 2—4. В этот перечень, кроме рассмотренных, входят 18 двухзарядных и 12 четырехзарядных катионов (216 соединений). Эти соединения предстоит синтезировать с целью изучения их свойств, среди которых, наверное, будут уникальные (сегнето-электрические, магнитные, электрические и др.).

Заключение

Принципы, положенные в основу вычисления параметров кристаллических решеток различных шпинелей, приемлемы и для расчетов параметров кристаллических решеток перовскитов типа 2—4.

Список литературы

1. Энциклопедия современной техники. Конструкционные материалы. — М.: Советская энциклопедия. — Т. 1—3. — С. 1963—65.
2. Кребо Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. Пер. с нем. — М.: Мир, 1971. — 198 с.
3. Ормант Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. — М.: Высшая школа, 1982. — 341 с.
4. Эванс Р. Введение в кристаллохимию. Пер. с англ. — М.—Л.: Госхимиздат, 1948. — 201 с.
5. Рябухин А.Г. Эффективные ионные радиусы структурных составляющих шпинелей. — Челябинск: ЧНЦ УрО РАН — ЧГТУ. — 1996. — № 1. — С. 39—41.
6. Рябухин А.Г. Нормальные и обращенные шпинели // Матер. XI междунар. Конф. «Современные проблемы электрометаллургии и стали». — Челябинск: ЮурГУ, 2001. — С. 55—58.
7. Рябухин А.Г. Сульфид–шпинели типа 2—3. — Челябинск: Изв. ЧНЦ УрО РАН. — 2000. — № 4. — С. 45—50.
8. Рябухин А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов. Монография. — Челябинск: ЮУрГУ, 2000. — 104 с.
9. Рябухин А.Г. Система эффективных ионных радиусов. — Челябинск: Изв. ЧНЦ УрО РАН. — 2000. — № 4. — С. 74—76.
10. Справочник химика. Под ред. Б.П. Никольского. — Л.: Химия, 1971. — Т. 1.
11. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. — М.: ГИЗ ФМЛ, 1961.
12. Справочник химика. Под ред. Б.П. Никольского. — М. —Л.: ГНТИ ХЛ, 1951. — Т. 1.