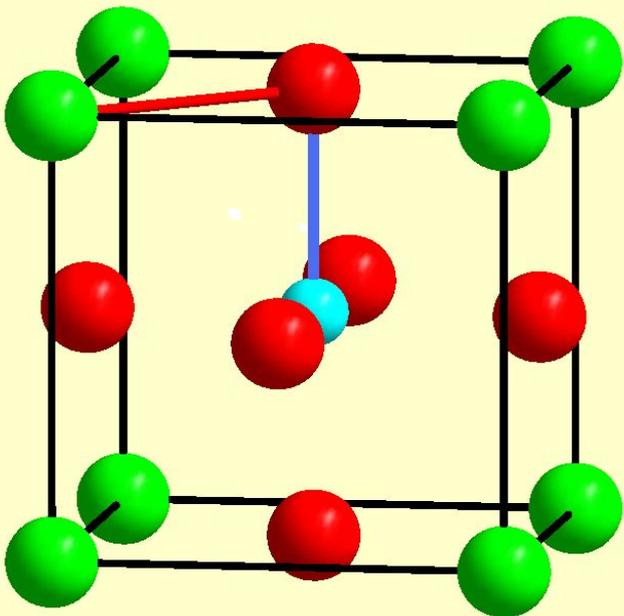


Тип перовскита



Идеальная формула: AMX_3

Идеальная структура: $Pm\bar{3}m$, $Z=1$,

A : 0, 0, 0,

или

M : 0, 0, 0

M : 1/2, 1/2, 1/2

A : 1/2, 1/2, 1/2

X : 1/2, 1/2, 0

X : 1/2, 0, 0

Окружение A : $12X$ (кубооктаэдр);

окружение M : $6X$ (октаэдр);

окружение X : $2M$ и $4A$: квадратная дипирамида.

Трёхмерный каркас из октаэдров, связанных общими вершинами, A – в пустотах: $A(MX_{6/2})_{3\infty}$.

По-другому структуру можно описать, как трёхслойную эвтаксию, образованную вместе крупными X и A . Они образуют псевдо-ГЦК мотив AX_3 , а M заселяет 1/4 октаэдрических пустот – только те, что ограничены шестью X .

Это очень редкий случай, когда в трёхкомпонентном структурном типе все межатомные расстояния жёстко связаны между собой, т.к. все атомы находятся в беспараметрических позициях, и сингония кубическая. (Другой пример – тип $CsAlO_2$ – заполненный кристобалит).

$L(M-X) = a/2$; $L(A-X) = a/\sqrt{2}$. Но $L(M-X) = R_M + R_X$, $L(A-X) = R_A + R_X$. Тогда

фактор допуска (толеранс-фактор):

$$t = \frac{R_A + R_X}{(R_M + R_X)\sqrt{2}} = 1$$

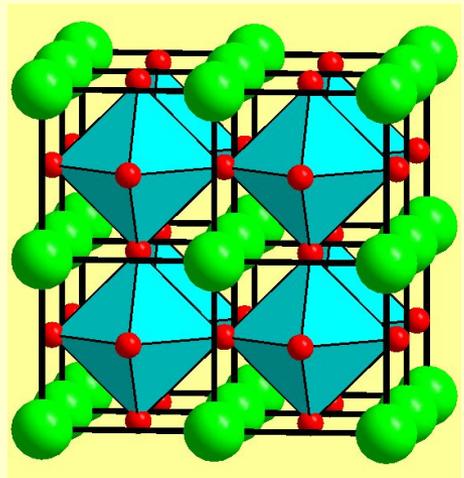
Но соответствуют ли реальные размеры этой формуле?

Маловероятно, чтобы размеры реальных ионов (радиусы, взятые с учётом КЧ) точно соответствовали этой формуле. Величина t может отклоняться от единицы. Пока отклонение мало, структурный тип перовскита может сохраняться (если нет препятствий, связанных с особенностями электронной структуры), а если оно велико, образуются совершенно иные структурные типы.

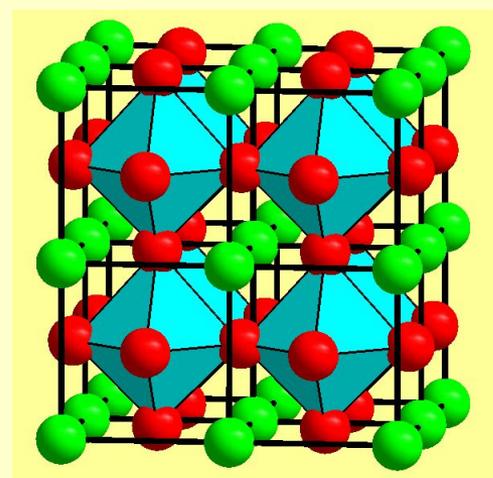
AMO_3	t	Структура
$LiNbO_3$	<0.9	Собственный тип, сегнетоэлектрики
$LiTaO_3$	<0.9	
$MnTiO_3$	0.90	Ильменит (КЧ 6, 6, 4)
$CdZrO_3$	0.90	Смесь фаз ($CdO + ZrO_2$)
$CaZrO_3$	0.91	Смятые перовскиты
$SrZrO_3$	0.95	
$CdTiO_3$	0.96	Смятый перовскит или ильменит
$LaFeO_3$	0.96	Смятые перовскиты, $NaNbO_3$ антисегнетоэлектрик
$CaTiO_3$	0.97	
$NaNbO_3$	0.97	
$NaTaO_3$	0.97	
$SrTiO_3$	1.00	Идеальные перовскиты
$BaZrO_3$	1.00	
$KTaO_3$	1.05	
$KNbO_3$	1.05	Связи М-О растянуты, сегнетоэлектрики
$BaTiO_3$	1.06	
$RbNbO_3$	1.08	Цепочечный, КЧ 6-8, 6, 4-5
$RbTaO_3$	1.08	Слоистый, КЧ 6-8, 6, 4-5

Повторение слайда из презентации 5: варианты искажений

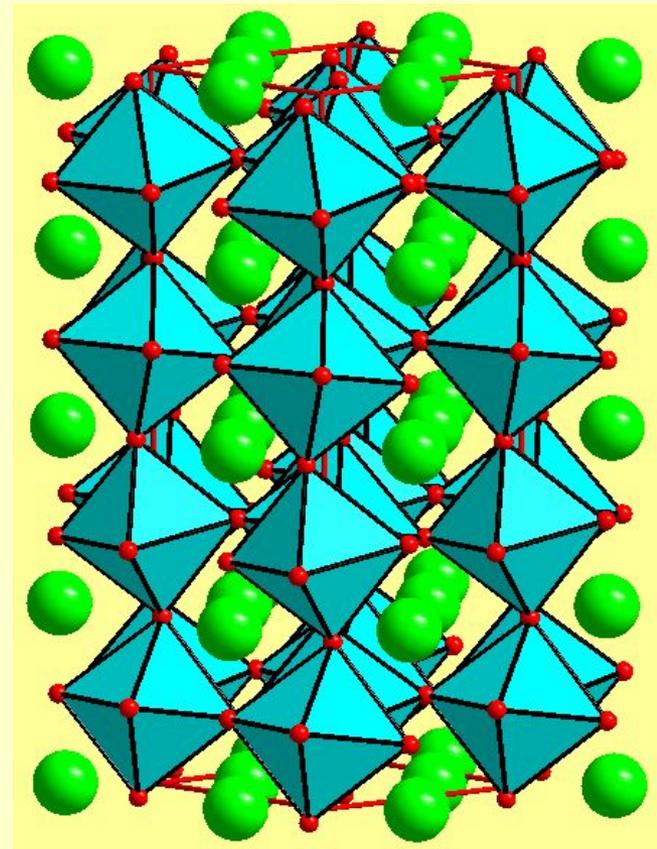
SrTiO₃ Pm3m
a=3.905 Å



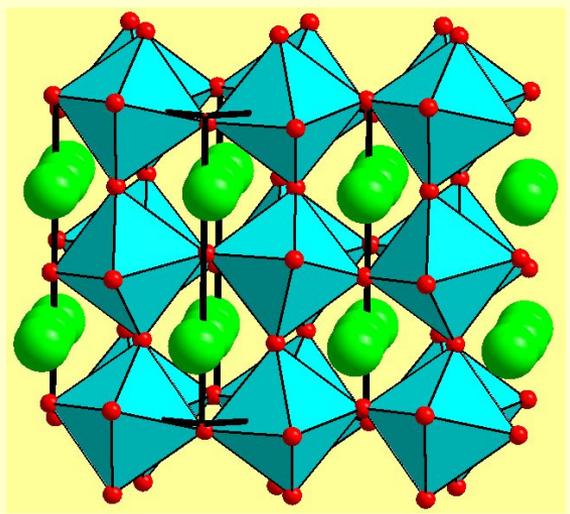
PbTiO₃ P4mm
a=3.902, c=4.156 Å



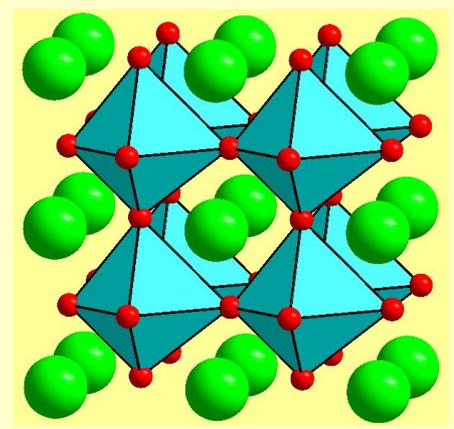
NaNbO₃ Pbcm
a=5.506, b=5.566, c=15.520 Å



CaTiO₃ Pbnm
a=5.388, b=5.447, c=7.654 Å



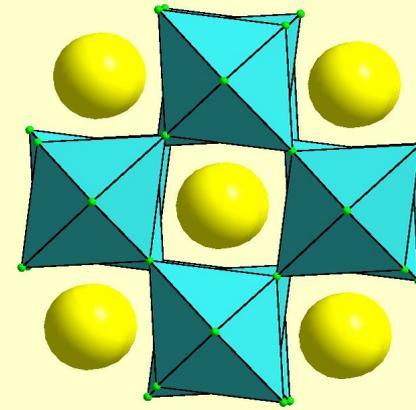
PbTi_{0.48}Zr_{0.52}O₃ R3m
a=4.070 Å, α=89.65°



При высоких температурах многие из них (но не сам перовскит CaTiO₃!) переходят в идеальную структуру Pm3m.

Итак, варианты искажений идеальной структуры перовскита:

- 1) Смятие из-за $t < 1$: CaTiO_3 , LaFeO_3 ;
- 2) Сегнетоэлектрическое из-за асимметрии π -связывания d^0 -катионов, $t > 1$: BaTiO_3 , KNbO_3 ;
- 3) Сегнетоэлектрическое из-за стереохимически активной $6s^2$ -пары: BiFeO_3 ;
- 4) Сочетание 2 и 3: PbTiO_3 , $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$;
- 5) Сочетание 1 и 2: $\text{Na}_{0,9}\text{Li}_{0,1}\text{NbO}_3$;
- 6) Ян-теллеровское со смятием: KCuF_3 .



Cu	F2	2x	1.88
	F1	2x	1.96
	F2	2x	2.26
F1	Cu	2x	1.96
F2	Cu	1x	1.88
	Cu	1x	2.26

Почему не все AMX_3 – перовскиты?

- 1) Соотношение радиусов A/X или M/X неблагоприятно для соответствующих КЧ. Например, $\text{C}(4+)$, $\text{Si}(4+)$, $\text{P}(5+)$ *слишком малы для октаэдра* MO_6 , поэтому ACO_3 , ASiO_3 , APO_3 – не перовскиты, а структуры с Si и P в тетраэдрах, C в треугольнике.
- 2) Если соотношения радиусов A/X или M/X благоприятны, может быть неблагоприятна величина t (примеры выше).
- 3) Если и t благоприятен, могут быть причины, связанные с электронной структурой:
 - а) При частично заполненном d -подуровне есть тенденция к связи $M-M$: в SrMnO_3 ($t=1,04$) и BaRuO_3 ($t=1,05$) КЧ – как в перовските, но октаэдры соединены *гранями*.
 - б) Влияние неподелённых пар анионов X . В NaSbO_3 связь Sb-O менее ионная, чем Nb-O ; $\text{Sb}(5+)$ d^{10} , в отличие от $\text{Nb}(5+)$ d^0 , не может быть π -акцептором, поэтому у кислорода остаются неподелённые электронные пары, система Sb-O-Sb изгибается ($100,3^\circ$), и октаэдры SbO_6 соединяются *рёбрами*. Каждый делит 6 вершин не с шестью другими, а лишь с тремя, и структура не каркасная, а слоистая – *ильменит*.

Перовскит – самый плотный тип AMX_3 .

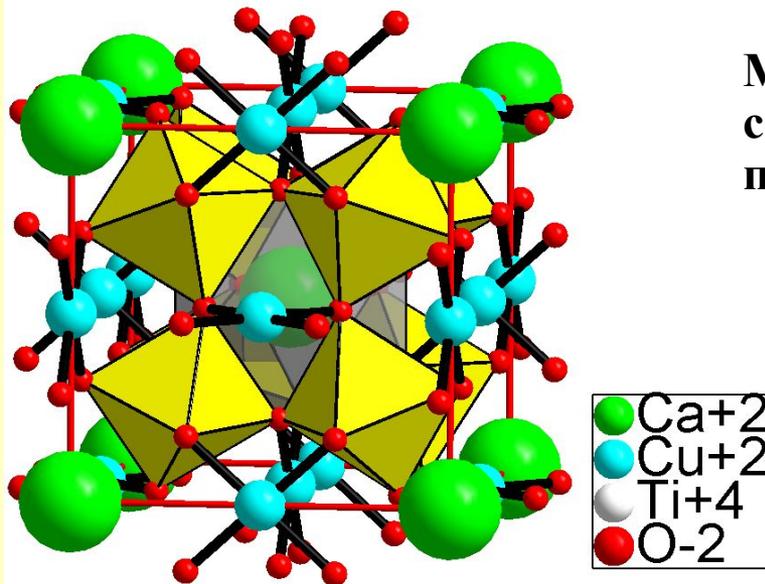
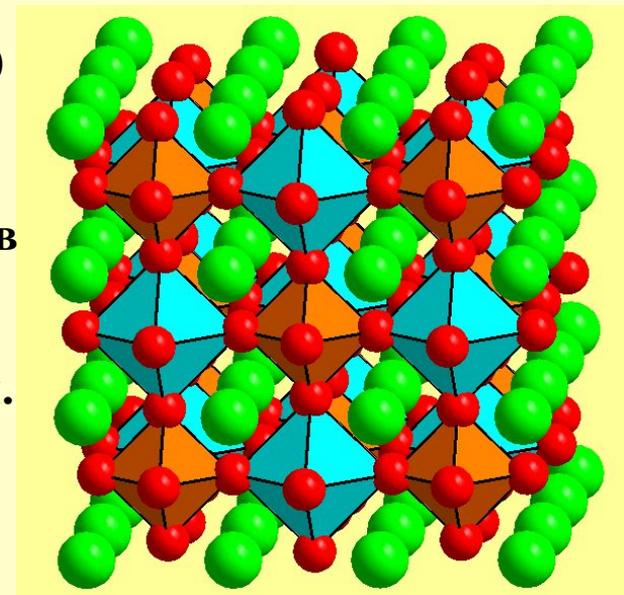
Поэтому при высоком давлении и MgSiO_3 , и BaRuO_3 , и NaSbO_3 – перовскиты.

Множество формульных типов: $A^+M^{5+}O_3$, $A^{2+}M^{4+}O_3$, $A^{3+}M^{3+}O_3$, $A^+M^{2+}X_3$, ($X = F, Cl, Br, I, H$), сложные перовскиты $A^{2+}(M^{2+}_{1/3}M^{5+}_{2/3})O_3$, $A^{2+}(M^{3+}_{1/2}M^{5+}_{1/2})O_3$, и т.п., твёрдые растворы, антиперовскиты (Na_3OCl , Ca_3OSi и т.п.), металлы и даже сверхпроводники ($MgCNi_3$, $InBSc_3$ и т.п.)

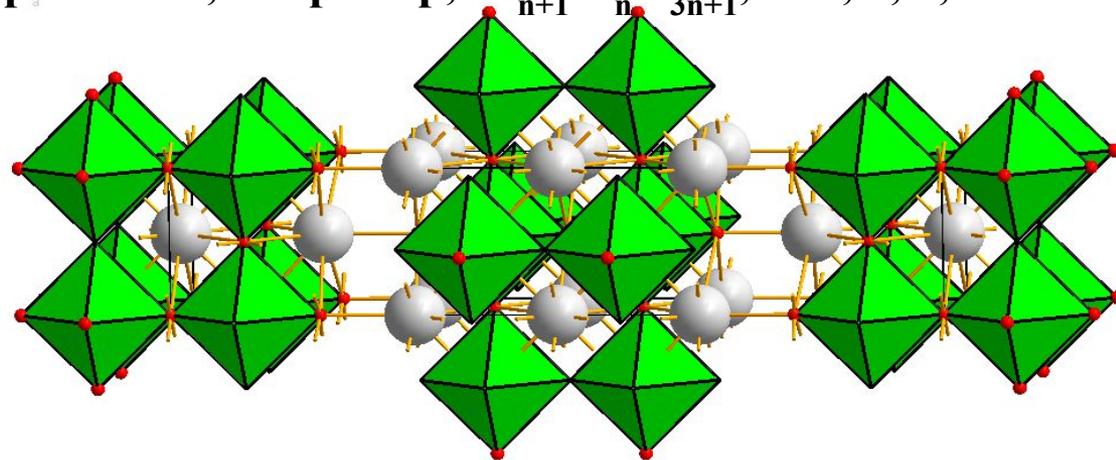
Сверхструктуры:

уже был пример Ba_2MgWO_6 , $Fm3m$, с удвоением периодов по всем трём осям, там сохраняется перовскитная координация всех компонентов, только возникает чередование двух сортов M с разной степенью окисления.

А в фазах типа $CaCu_3Ti_4O_{12}$, $Im3$, цепочки октаэдров смяты так, что окружение Ca^{2+} - икосаэдр, окружение Cu^{2+} - плоский квадрат!



Множество более сложных гомологических рядов, содержащих **двумерные фрагменты** типа перовскита, например, $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$, $n=1, 2, 3, \infty$.



Перовскиты – это:

- важнейшие сегнето- и пьезоэлектрики: BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$ и т.п.;
- важнейшие мультиферроики (сегнетомагнетики): BiFeO_3 и т.п.;
- релаксационные диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью – $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и т.п.;
- самые модные материалы для фотовольтаики: $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbJ}_3$ и т.п.;
- катализаторы для фотоэлектрохимического разложения воды: SrTiO_3 и т.п.
- лазерные кристаллы – LaAlO_3 и т.п.
- самые модные высокотемпературные протонные проводники: $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-x/2}$ и т.п.;
- лучшие кислород-ионные проводники: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-(x+y)/2}$ и т.п.;
- один из лучших литий-ионных проводников: $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$;
- антиперовскиты с литий-ионной проводимостью: Li_3OX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$);
- лучшие бесплатиновые катодные материалы высокотемпературных топливных элементов: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-y}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) и т.п.;
- нагреватели высокотемпературных печей, работающие в окислительной среде: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$;
- сверхпроводники: $\text{BaPb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ и т.п.;
- диэлектрики, граница раздела которых обладает сверхпроводимостью: $\text{SrTiO}_3\text{-LaAlO}_3$;
- материалы с колоссальным магнитосопротивлением: $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и т.п.;
- самый распространённый в Земле (не в земной коре!) минерал: $(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$.