

К КРИСТАЛЛОГРАФИИ ПОЛИТИПОВ  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ )– $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ © 2019 г. С. В. Борисов<sup>1,\*</sup>, С. А. Магарилл<sup>1</sup>, Н. В. Первухина<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия<sup>2</sup> Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

\* E-mail: borisov@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 16.03.2018 г.

После доработки 16.03.2018 г.

Принята к публикации 11.06.2018 г.

Кристаллографический анализ  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  (изоструктурного  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) и  $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$  показал, что в структурах обоих политипов имеются практически идентичные катионные и анионные (с участием крупного катиона) подрешетки, геометрия которых согласована с высокой симметрией  $R\bar{6}_3/mmc$  этих соединений. Предполагается, что наличие единых “скелетных” подрешеток – главное условие образования политипных структур.

DOI: 10.1134/S0023476119040064

## ВВЕДЕНИЕ

Экспоненциальный рост информации, добываемой научным сообществом в разных областях деятельности, делает все более трудным создание объективного общего представления об организации и функционировании материи. Только уникальные умы способны сейчас охватить и систематизировать знания на достигнутом уровне. Таким в области кристаллографии и кристаллохимии неорганических соединений был профессор Александр Франк Уэллс (2.09.1912–28.11.1994). Его обзоры-монографии с результатами мировых исследований начали выходить с 1945 г., пополняясь новыми данными о строении неорганических соединений: работы 1950, 1962, 1975, 1984 гг. завершились выходом скорректированного пятого издания [1] в 1986 г., когда автор в результате болезни потерял возможность трудиться. На русском языке вышли переводы первого обзора в 1948 г. и последнего в трех томах в 1987 г. [1], представленного редактором М.А. Порай-Кошицем как энциклопедия знаний.

А.Ф. Уэллс не только систематизировал опубликованную в мировой печати информацию, но и сам разрабатывал модное во второй половине прошлого века представление кристаллических структур неорганических соединений в форме сочетаний плоских сеток с различной геометрией узлов-атомов в них [1].

Трактовка кристаллического состояния как комплекса стоячих плоских упругих волн (меха-

нико-волновая концепция [2, 3]) подвела энергетическое обоснование под “решеточную” химию. Показано, что плоские атомные сетки – это максимально заполненные атомами координатные плоскости псевдотрансляционных подрешеток данных групп атомов при разнообразном сочетании вакантных и занятых узлов-пересечений данных плоскостей. Обзоры А.Ф. Уэллса показывают, что структуры неорганических соединений явно группируются по типам – пространственным шаблонам, обладающим обычно высокой симметрией взаимного расположения атомов. Это прямое следствие того, что процесс кристаллизации сопровождается потерей атомами их индивидуальных степеней свободы. Так, установление трансляционной симметрии означает, что вся информация о взаимном расположении атомов сводится к информации об объеме элементарной ячейки  $V_0$ . Остальные элементы симметрии сокращают этот объем до фундаментального объема  $V^*$ , равного  $V_0/M$ , где  $M$  – порядок пространственной группы симметрии. Факт концентрации кристаллических структур в ряде высокосимметричных шаблонов (даже при существенных отклонениях стехиометрии от стандартной для данного структурного типа) – экспериментальное свидетельство ведущей роли симметрии в выборе наиболее стабильного варианта взаимного размещения данного набора атомов.

В последнем издании “Structural inorganic chemistry” [1] Уэллс анализирует сходство струк-

**Таблица 1.** Наиболее плотноупакованные атомами семейства кристаллографических плоскостей в  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ : максимальные  $F_{hkl}$  для всех атомов ( $F_{\Sigma}$ ), для катионов ( $F_{\text{кат}}$ ), для катионов Al ( $F_{\text{Al}}$ ) и Sr + O ( $F_{\text{Sr+O}}$ ), для анионов O ( $F_{\text{O}}$ )

$hkl$	$d_{hkl}$	$F_{\Sigma}$	$F_{\text{кат}}$	$F_{\text{Al}}$	$F_{\text{Sr+O}}$	$F_{\text{O}}$
017	2.65	133	146	93		
114	2.49	163	175	115	49	
023	2.30	102	136	85		34
0 0 10	2.21	142	53	111	253	195
025	2.12	153	60		143	93
026	2.02	114			117	89
030	1.61	119	128	77	42	
0 0 14	1.58	152	178	128		26
0 2 11	1.55	195	153	109	86	43
220	1.39	359	235	187	172	124

**Таблица 2.** Наиболее плотноупакованные атомами семейства кристаллографических плоскостей в  $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ : максимальные  $F_{hkl}$  для всех атомов ( $F_{\Sigma}$ ), для катионов ( $F_{\text{кат}}$ ), для катионов Fe ( $F_{\text{Fe}}$ ) и Ba + O ( $F_{\text{Ba+O}}$ ), для анионов O ( $F_{\text{O}}$ )

$hkl$	$d_{hkl}$	$F_{\Sigma}$	$F_{\text{кат}}$	$F_{\text{Fe}}$	$F_{\text{Ba+O}}$	$F_{\text{O}}$
110	2.94	334	346	253		
0 0 12	2.74	292	337	245		45
116	2.59	419	430	340		
024	2.43	246	315	226		68
025	2.37		257	257	114	114
0 0 14	2.35		321	409	373	285
026	2.31				208	121
028	2.16	268			227	141
030	1.70	272	281	203		
0 0 20	1.64	429	466	389		37
036	1.62	345	353	276		
0 2 16	1.60	368	323	247	120	45
220	1.47	826	632	559	267	194
2 2 14	1.25					158

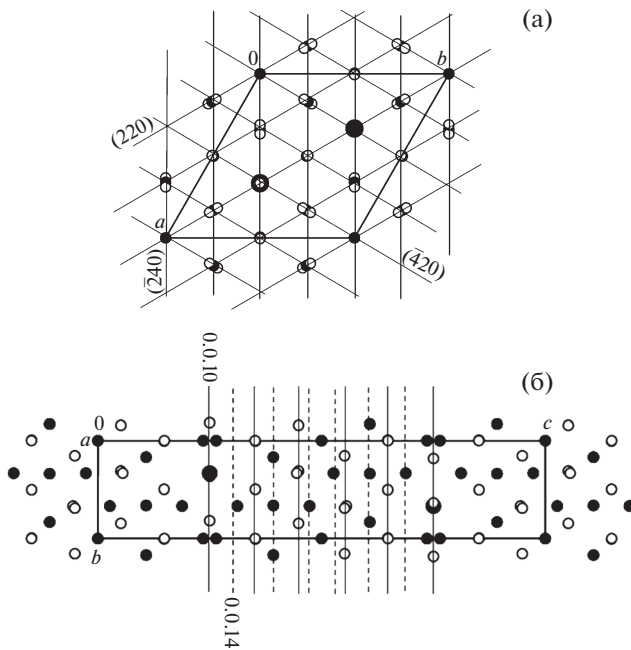
тур кубических шпинелей (симметрия  $Fd\bar{3}m$ ) и ряда гексагональных слоистых структур, включая политипы ферритов (симметрия  $P6_3/mmc$ ). Основанием для такого объединения служит то, что в них имеют место плотноупакованные плоские слои анионов. Кристаллографический анализ шпинели и ряда родственных структур [4] показал, что определяющей для них является совместная (катионы + анионы) подрешетка на плотноупакованных плоскостях типа  $\{440\}$ , приводимая к кубической  $I$ -решетке ( $a_I = 1/4a$ ). Гексагональ-

ная симметрия  $P6_3/mmc$  кроме зеркальных плоскостей симметрии, параллельных оси  $b_3$  (что характерно и для кубической симметрии), имеет зеркальную плоскость, перпендикулярную этой оси (что запрещено в кубической симметрии). Проблема эта обсуждалась при анализе структур апатитов и турмалинов [5], и было показано, что кубические подрешетки атомов перестраиваются в гексагональные в случае структур с такими плоскостями. Руководствуясь тем, что кристаллическая структура образуется путем упорядочения позиций атомов системами параллельных плоскостей разных направлений (в том числе связанных симметрией), проведем кристаллографический анализ двух представителей, рассмотренных в [1]:  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ .

### КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Чтобы выявить кристаллографические плоскости, формирующие “скелет” структур  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ,  $Z=2$ ,  $a = 5.5766$ ,  $c = 22.143$  Å,  $V = 595.35$  Å<sup>3</sup>,  $M = 24$  [6]) (структура I) и  $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$  (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ,  $Z=2$ ,  $a = 5.88$ ,  $c = 32.845$  Å,  $V = 983.46$  Å<sup>3</sup>,  $M = 24$  [7]) (структура II), были рассчитаны структурные амплитуды  $F_{hkl}$  для всех атомов ( $F_{\Sigma}$ ), только для катионов ( $F_{\text{кат}}$ ), только для малых катионов ( $F_{\text{Fe}}$ ,  $F_{\text{Al}}$ ), а также для анионов ( $F_{\text{O}}$ ) и анионов с крупным катионом, поскольку он может быть упорядочен в одной подрешетке с анионами ( $F_{\text{Sr+O}}$ ), ( $F_{\text{Ba+O}}$ ). Наиболее значимые величины этих амплитуд приведены в табл. 1 и 2, они выделяют плоскости с высокой плотностью заполнения соответствующими атомами – плоскости, создающие “скелет” структуры.

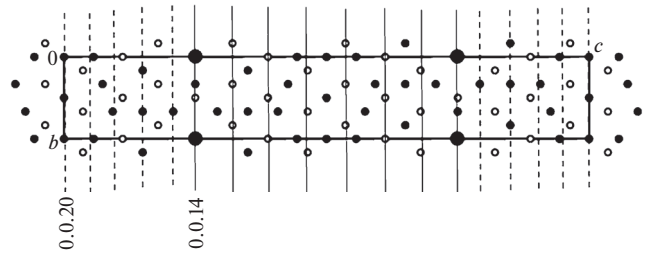
Анализ табл. 1 дает основание выбрать плоскость (114), упорядочивающую расположение катионов обоих сортов, плоскость (025) для упорядочения Sr совместно с кислородными атомами и, конечно, плоскость (220) для упорядочения всех атомов структуры. Также выделяются “слоевые” плоскости типа (00*l*), показывающие, что вдоль оси  $c$  структуры есть 10 слоев (Sr + O) и 14 слоев малых катионов Al. Поскольку у каждой плоскости ( $hkl$ ) есть еще две, связанные с ней осью  $z - (h+k, h, l)$  и  $(k, h+k, l)$ , они и будут координатными плоскостями подрешеток. Подрешетка катионов на плоскостях (114), ( $\bar{2}14$ ), ( $1\bar{2}4$ ) имеет размеры [8]:  $a_r = b_r = c_r = 2.62$  Å,  $\alpha_r = \beta_r = \gamma_r = 75.85^\circ$ . На 36 узлов этой подрешетки в элементарной ячейке имеется 26 катионов (матрица перехода к ней  $\{1/3 \ 1/3 \ 1/12 \ | \ -1/3 \ 0 \ 1/12 \ | \ 0 \ -1/3 \ 1/12\}$ ). Подрешетка анионов и Sr на плоскостях (025), ( $\bar{2}05$ ), ( $2\bar{2}5$ ) имеет размеры:  $a'_r = b'_r = c'_r = 2.18$  Å,  $\alpha'_r = \beta'_r = \gamma'_r = 79.33^\circ$ ; в элементарной ячейке 60 узлов на 40 атомов O и Sr,



**Рис. 1.** Проекция структуры  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ : а – на плоскость  $xy$  и ее сечения плоскостями гексагональной подрешетки (220), (420), (240); б – на плоскость  $yz$  и ее сечения (в независимой части ячейки) плоскостями (0 0 10) в случае подрешетки Sr + O (сплошные линии) и (0 0 14) в случае подрешетки Al (штриховые). Крупный катион – большой черный кружок, Al – малый черный, O – малый пустой.

матрица перехода  $\{1/6 \ 1/3 \ 1/15 \parallel -1/3 \ -1/6 \ 1/15 \parallel 1/6 \ -1/6 \ 1/15\}$ ). Наиболее интенсивная плоскость (220) с симметрично связанной  $(\bar{4}20)$  и с плоскостью (0 0 10) образуют гексагональную подрешетку анионов и Sr с  $a_h = b_h = 1.61 \text{ \AA}$ ,  $c_h = 1/10c = 2.21 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_h = \beta_h = 90^\circ$ ,  $\gamma_h = 60^\circ$ ; матрица перехода  $\{1/6 \ 1/3 \ 0 \parallel -1/6 \ 1/6 \ 0 \parallel 0 \ 0 \ 1/10\}$ . Для катионов третьей плоскостью подрешетки будет (0 0 14), поэтому  $c_h = 1/14c = 1.58 \text{ \AA}$  при тех же остальных размерах. Сечения проекций структуры координатными плоскостями гексагональных подрешеток показаны на рис. 1.

В случае структуры  $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$  анализ табл. 2 дает основание для выбора плоскости (116) для катионной подрешетки, плоскости (028) для анионной с Ba и общей гексагональной (220), дополненной для анионов с Ba плоскостью (0 0 14), а для катионов Fe – плоскостью (0 0 20). Сделав расчеты по [8], имеем размеры катионной подрешетки на координатных плоскостях (116),  $(\bar{2}16)$ ,  $(1\bar{2}6)$ :  $a_r = b_r = c_r = 2.68 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_r = \beta_r = \gamma_r = 78.67^\circ$  (матрица перехода  $\{1/3 \ 1/3 \ 1/18 \parallel -1/3 \ 0 \ 1/18 \parallel 0 \ -1/3 \ 1/18\}$ ). Для анионной с Ba подрешетки на плоскостях (028),  $(\bar{2}08)$ ,  $(2\bar{2}8)$ :  $a'_r = b'_r = c'_r = 2.18 = 2.18 \text{ \AA}$ ,  $\alpha'_r = \beta'_r = \gamma'_r = 84.78^\circ$  (матрица перехода  $\{1/6 \ 1/3$



**Рис. 2.** Проекция структуры  $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$  на плоскость  $yz$  и ее сечения в двух эквивалентных половинах ячейки плоскостями (0 0 14) подрешетки Ba + O (сплошные линии) и плоскостями Fe-подрешетки (0 0 20) (штриховые линии). Обозначения, как на рис. 1.

$1/24 \parallel -1/3 \ -1/6 \ 1/24 \parallel 1/6 \ -1/6 \ 1/24\}$ ). Для гексагональных подрешеток, определяемых плоскостями (220),  $(\bar{4}20)$  и (0 0 20) в случае катионов и (0 0 14) в случае анионов, получаем:  $a_h = b_h = 1.70 \text{ \AA}$ ,  $c_h = 1/20c$  для катионов и  $1/14c$  для анионов.

Поскольку в  $xy$ -проекции структура II не отличается принципиально от структуры I, на рис. 2 показана только ее  $yz$ -проекция.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кроме представленных выше были рассмотрены кристаллические структуры  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (III) [9] и  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$  (IV) [10]. Структура III весьма близка к I, и обсуждать ее нет смысла. Структура IV имеет некоторые особенности в расположении катионов и анионов [10], но геометрия катионной матрицы близка к I и III (табл. 3), так что это все один политип.

Принципиальным в образовании политипов, кроме того, что это разные комбинации нескольких типов слоев [1], будет вопрос, что управляет этим образованием. Кристаллографический анализ двух политипов с 10 и 14 слоями анионов показал, что в них существуют “скелетные” подрешетки, практически идентичные для катионов и идентичные для анионов (последние совместно с крупным малочисленным катионом (Sr, Ba)). Элементарные ячейки этих подрешеток – деформированные ромбоэдры с острыми углами и длинной диагональю вдоль главной оси симметрии  $6_3$ . Для катионной подрешетки структуры I эта диагональ равна  $1/4c$ , для анионной  $1/5c$ . У структуры II эти диагонали составляют  $1/6c$  и  $1/8c$ . В структуре шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  соответствующий ромбоэдр правильный ( $a_r = 2.85 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_r = 60^\circ$ ), и он одинаков для катионной и анионной подрешеток [4]. Существенное по сравнению со шпинелью изменение соотношения числа катионов и анионов и размеров катионов приводит к тому, что параметры катионных и анионных подрешеток в структурах I и II становятся разными,

**Таблица 3.** Координаты базисных катионов для структур I–IV

SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub> (I)	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> (III)	NaAl <sub>11</sub> O <sub>17</sub> (IV)	BaFe <sub>18</sub> O <sub>27</sub> (II)
2 Sr 2/3 1/3 1/4	2 Ba 2/3 1/3 1/4	2 Na 2/3 1/3 1/4	2 Ba 0 0 1/4
2 Al1 0 0 0	2 Fe1 0 0 0	2 Al1 0 0 0	6 Fe1 1/2 1/2 0
4 Al2 0 0 ~1/4	2 Fe2 0 0 1/2		4 Fe2 0 0 0.056
4 Al3 1/3 2/3 0.028	4 Fe3 1/3 2/3 0.027	4 Al2 1/3 2/3 0.025	4 Fe3 2/3 2/3 0.073
4 Al4 1/3 2/3 0.188	4 Fe4 1/3 2/3 0.190	4 Al4 1/3 2/3 0.178	4 Fe4 1/3 2/3 0.093
12 Al5 0.169 0.339 0.89	12 Fe5 0.169 0.339 0.89	12 Al3 –0.166 0.166 0.106	12 Fe5 –1/6 1/6 0.150
			4 Fe6 1/3 2/3 0.208
			2 Fe7 2/3 1/3 1/4

структура лишается кубической симметрии, сохраняя только одну ось  $b_3$  из четырех. “Гексагонализация” структуры зеркальной плоскостью, перпендикулярной  $b_3$ , выводит на первый план гексагональные подрешетки с большим количеством “запасных” (вакантных) узлов, допускающих разные взаимные сдвиги соседних по оси  $c$  слоев структуры. Таким образом, наиболее строгим регулятором образования структур политипов как в рассматриваемом случае, так и, возможно, в других случаях, будут подрешетки катионов и анионов с близкими размерами “ромбоэдрических” подъячеек обеих структур. То есть с длинными диагоналями ромбоэдров катионов и анионов, целое число раз укладывающихся в трансляцию  $c$ . Геометрия структур определяется максимально возможной симметрией данного набора атомов, причем этот достигнутый компромисс геометрии подрешеток с симметрией сохраняется при значительных вариациях атомного состава, о чем свидетельствует структура IV.

Полученные результаты еще раз показывают, что кристаллография – это не только математический аппарат с непривычными для математиков координатными системами. Кристаллография – это наука о кардинальном свойстве материального мира – симметрии. Симметрия определяет как преобразования энергии материальных частиц, так и преобразования пространства, в котором они находятся. Именно симметрия ответственна за то, что кристаллические структуры группируются в популярных структурных типах, поскольку она обеспечивает минимальную энергию атомных систем. Некоторые аспекты кристаллодинамики (“динамика порядка”) обсуждаются в [11]. Предложенные в [4] общие характеристики кри-

сталлографической стабильности структур I и II – фундаментальные объемы  $V^* = V_0/M$  и отношения числа варьируемых координат базисных атомов структуры к числу всех атомов в примитивной ячейке  $S$  – будут такими:  $V_I^* = 596.3/24 = 24.8 \text{ \AA}^3$ ;  $V_{II}^* = 983.5/24 = 41 \text{ \AA}^3$ ;  $S_I = 12/64 = 0.188$ ;  $S_{II} = 16/92 = 0.173$ . Для сравнения у весьма стабильной структуры шпинели  $V^* = 2.75 \text{ \AA}^3$  и  $S = 1/14 = 0.071$ , у структуры апатита  $V^* = 44 \text{ \AA}^3$  и  $S = 11/42 = 0.26$ , т.е. структуры I и II формально попадают в интервал между этими типами известных структур.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уэллс А. Структурная неорганическая химия в 3-х т. М.: Мир, 1987.
2. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. 1992. Т. 33. № 6. С. 123.
3. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 1001.
4. Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А. // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 1. С. 119.
5. Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А. // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58. № 8. С. 1691.
6. Li J., Medina E.A., Stalick J.R. et al. // Z. Naturforsch. B. 2016. V. 71. S. 475.
7. Braun P.B. // Philips Res. Rep. 1957. V. 12. P. 491.
8. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 1013.
9. Ounnunkad S., Winotai P. // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 301. P. 292.
10. Zhu N.-J., Guo F., Li Y. et al. // Hua Hsueh Hsueh Pao. 1992. V. 50. P. 527.
11. Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А. // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 8. С. 1953.