

УДК 548.736

А.В. АРАКЧЕЕВА, М.С. НОВИКОВА, А.И. ЗАЙЦЕВ, Г.У. ЛУБМАН

**ПЕРОВСКИТОПОДОБНАЯ МОДИФИКАЦИЯ $Cs_3Sb_2I_9$ КАК
ПРЕДСТАВИТЕЛЬ OD -СЕМЕЙСТВА $A_3B_2X_9$**

Методами РСА (дифрактометр Syntex P1, λMoK_{α}) при $T = 285$ К уточнена структура тригональной модификации $Cs_3Sb_2I_9$. Структура отнесена к типу перовскита $A_3B_{3-x}X_9$ с упорядоченными вакансиями в B -подрешетке. Элементарная ячейка с псевдо R -центровкой имеет следующие параметры: $a = 8,435(7)$, $c = 10,390(7)$ Å, $V = 151,8$ Å³; $Z = 1$; $d_x = 4,67$ г/см³. Центросимметричная пр.гр. $P3m1$ выбрана на основе теста генерации второй гармоники лазерного излучения. Параметры псевдоромбоэдра, отвечающие перовскитовой ячейке: $a' = 5,976$ Å, $\alpha = 89,78^\circ$. R -решетку структурного типа перовскита нарушает упорядоченное отсутствие атомов Sb в одном из каждых трех I_6 -октаэдров. Структурные модификации соединений $A_3B_2X_9$ рассмотрены с использованием OD -теории Дорнбергер-Шифф как члены семейства, образованного двумерно-периодическими фрагментами структуры перовскитового типа.

ВВЕДЕНИЕ

Соединение $Cs_3Sb_2I_9$ принадлежит семейству $A_3B_2X_9$, где $A = Cs, Rb, K, Tl, (NH_4)$; $B = Bi, Sb, W, Mo, Fe, V, Ti, Cr$; $X = Cl, Br, I$ [1]. В кристаллических структурах соединений этого семейства атомы A и X формируют плотноупакованные атомные слои состава AX_3 , которые располагаются друг под другом по законам кубической или гексагональных плотнейших упаковок [1]. Две трети X_6 -октаэдров плотнейшей упаковки заняты атомами B . Большинство структур относится к гексагональной сингонии, в которой выделяются гексагональные и тригональные политипные модификации в соответствии с упаковкой AX_3 -слоев (рис. 1, a и b) [1–3].

В [1] методами монокристалльного рентгеноструктурного анализа исследованы изоструктурные соединения $Cs_3Sb_2I_9$ и $Cs_3Bi_2I_9$, кристаллизующиеся в гексагональной политипной модификации (пр.гр. $R\bar{6}_3/mmc$), в которой AX_3 -слои образуют гексагональную упаковку типа hcc (см. рис. 1, a). Авторы [4] установили для $Cs_3Sb_2I_9$ существование тригональной модификации (пр.гр. $P3m1$), в которой AX_3 -слои образуют кубическую плотнейшую упаковку (см. рис. 1, b). Уточнение тригональной структуры $Cs_3Sb_2I_9$ методом полнопрофильного анализа рентгендифракционного спектра было выполнено в [4] до $R = 0,14$. Таким образом, для $Cs_3Sb_2I_9$ известно существование гексагональной и тригональной политипных модификаций.

В [5] на основании изучения ряда физических свойств для кристаллов $Cs_3Sb_2I_9$ установлены два низкотемпературных фазовых перехода при 85,3 и 72,6 К. Ранее низкотемпературный фазовый переход (при 220 К) был обнаружен для гексагональной модификации $Cs_3Bi_2I_9$ [6]. Исходя из аналогии изменения физических свойств и ЯКР спектров вблизи температур фазового перехода для

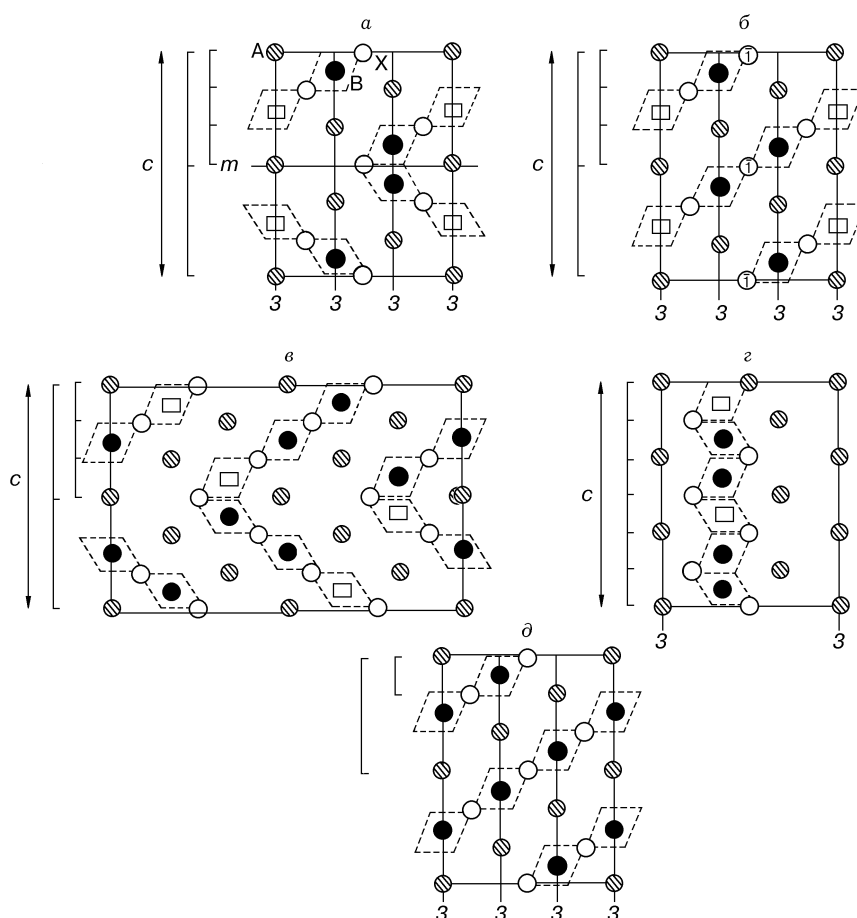


Рис. 1. Структурные типы семейства $A_3B_2X_9$ и структура перовскита.

Представлены аналогичные сечения вдоль оси 3 плотнейшей упаковки. Маленькими и большими квадратными скобками обозначены минимальные (единичные) и утроенные перовскитовые фрагменты соответственно. Стрелками указаны параметры идентичности в направлении c : a — сечение (110) гексагональных модификаций с (hcc)-типом упаковки AX_3 -слоев; последовательности σPO ($m, 1, 1, \dots$) и (m, \dots) для единичных и утроенных фрагментов соответственно; $б$ — сечение (110) тригональных перовскитоподобных модификаций с (c, \dots)-типом упаковки AX_3 -слоев; последовательность σPO ($1, \dots$) для утроенных фрагментов; $в$ — сечение (130) ромбической модификации с (h, c, c, \dots)-типом упаковки AX_3 -слоев; утроенные фрагменты связаны плоскостью n в направлении оси c ; $г$ — сечение (100) гексагональной модификации с (h, \dots)-типом упаковки AX_3 -слоев; последовательности σPO (m, \dots) для единичных фрагментов; $д$ — сечение вдоль оси 3 кубической структуры перовскитового типа; последовательности σPO (m, \dots) и для единичных, и для утроенных фрагментов

$Cs_3Sb_2I_9$ и $Cs_3Bi_2I_9$ авторы [5] сделали вывод об изоструктурности этих двух соединений и их принадлежности к изученной в [1] гексагональной политипной модификации. Предварительные рентгendifракционные данные, полученные нами на порошковых образцах, указали на принадлежность исследованных в [5] кристаллов $Cs_3Sb_2I_9$ к тригональной модификации.

Отсутствие к настоящему времени достаточно точных характеристик структуры тригональной модификации $Cs_3Sb_2I_9$ при комнатной температуре в связи с обнаруженными в ней низкотемпературными фазовыми переходами стимулировали проведение монокристалльных структурных исследований. Рассмотрение структурных типов в группе $A_3B_2X_9$ как представителей одного структурного семейства

с использованием группового анализа *OD*-теории Дорнбергер-Шифф [7] составляет вторую часть этой работы.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Метод получения исследуемых монокристаллов описан в [5]. Для уточнения кристаллической структуры тригональной модификации Cs₃Sb₂I₉ из монокристаллической пластинки (~0,5 см в плоскости при толщине ~1 мм) непосредственно после ее охлаждения в жидком азоте был вырезан плоский образец. Форма кристалла, которая в дальнейшем использовалась для ввода поправки на поглощение, описывалась следующими гранями и расстояниями от них до центра кристалла: для (100), (-100), (010) и (0-10) — 0,085 мм; для (001) и (00-1) — 0,01 мм. Отметим пластичность и легкую деформируемость кристаллов, которые сохраняются и после охлаждения жидким азотом.

Рентгендифракционные эксперименты проводились при $T = 283$ К на дифрактометре Syntex P1 (λ MoK α , графитовый монохроматор, $2\theta/\theta$ -метод сканирования). Структурные расчеты выполняли с использованием комплекса программ AREN [8]. Поправка на поглощение ($\mu = 173$ см⁻¹) вводилась методом численного интегрирования для кристалла с заданной формой с последующей коррекцией по программе DIFABS [9]. Основной экспериментальный набор интегральных интенсивностей был получен для половины сферы обратного пространства ($\sin \theta/\lambda < 0,89$ Å⁻¹) и состоял из 1241 отражения, превышающих $3\sigma(I)$. После отбраковки рефлексов с асимметричным профилем (блочность и деформация кристалла) и усреднения эквивалентов в уточнении использовалось 246 независимых отражений. *R*-факторы усреднения F_{hkl} эквивалентных отражений — 0,14 и 0,077 до и после ввода поправки на поглощение соответственно. Параметры гексагональной элементарной ячейки уточняли по 15 рефлексам, они имели следующие значения: $a = 8,435(7)$, $c = 10,390(7)$ Å. Интенсивности отражений типа $-h + k + l = 3n$ (n — целое) были существенно сильнее остальных, что указывало на псевдо *R*-центровку гексагональной ячейки.

Стартовые значения координат атомов для уточнения структуры были взяты из [4] для centrosymmetric пр.гр. $P3m1$. В этой группе атомы Cs и I занимают по две кристаллографически независимых позиции, одна из которых для каждого сорта атомов расположена в центре инверсии. Атомам Sb отвечает одна независимая позиция. Достаточно высокие значения изотропных тепловых параметров для атомов Cs при высоком значении фактора достоверности ($R = 0,14$) первоначально послужили причиной перехода в ацентричную пр.гр. $P3m1$.

Уточнение структуры в ацентричной пр.гр. $P3m1$ снизило фактор достоверности от 0,14 до 0,08 благодаря смещению атома Cs (на 0,21 Å) из псевдоцентра инверсии вдоль оси z . При этом изотропный тепловой параметр этого атома уменьшился от 6,1 до 5,6 Å². Значения координат атомов, полученные после полного уточнения структуры до $R = 0,053$ в анизотропном приближении их тепловых колебаний в пр.гр. $P3m1$, приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, координаты остальных независимых атомов практически сохранили свое centrosymmetric расположение.

Для проверки ацентричности модели был проведен тест на генерацию второй гармоники лазерного излучения (импульсный ИАГ: NV-лазер, схема "на отражение", температура эксперимента $T = 290$ — 273 К; экспериментатор — С.Ю. Стефанович). Отсутствие второй гармоники указало на centrosymmetric исследуемого образца.

Т а б л и ц а 1

Координаты и тепловые параметры (\AA^2) атомов в ацентричном варианте структуры $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ (пр.гр. $P3m1$)

| Атом | x/a | y/b | z/c | $B_{\text{изо}}$ | $B_{\text{экр}}$ |
|-------|-----------|-----------|-----------|------------------|------------------|
| Cs(1) | 0 | 0 | 0,0201(8) | 5,6(3) | 5,9(5) |
| Cs(2) | 1/3 | 2/3 | 0,6715(9) | 6,3(4) | 5,9(6) |
| Cs(3) | 2/3 | 1/3 | 0,3280(9) | 6,0(3) | 5,6(5) |
| Sb(1) | 1/3 | 2/3 | 0,1932(8) | 3,4(2) | 2,7(4) |
| Sb(2) | 2/3 | 1/3 | 0,8126(8) | 2,4(2) | 2,5(4) |
| I(1) | 0,8327(4) | 0,6654(6) | 0,6615(4) | 4,09(2) | 5,9(4) |
| I(2) | 0,664(1) | 0,8320(7) | 0,3383(5) | 5,04(2) | 5,7(4) |
| I(3) | 0,002(2) | 0,5009(9) | 0 | 5,6(1) | 6,1(4) |

дуюемого кристалла с вероятностью 0,98, что послужило причиной возвращения к уточнению структуры в centrosymmetric пр.гр. $P3m1$.

Уточнение структуры в centrosymmetric варианте с учетом анизотропии тепловых колебаний снизило фактор достоверности до 0,085. Совершенная спайность по плоскости (001) и пластичность пластинок обуславливали присутствие в кристалле разориентированных блоков (максимальная ширина отражений по ϖ при $2\theta = \text{const} - 2,0-2,5^\circ$) и их деформацию (максимальная ширина отражений по 2θ при $\varpi = \text{const} - 3,0-4,5^\circ$). Учитывая это качество кристалла, уточнялись анизотропные коэффициенты приведения к общей шкале ($K11 = 1,05$, $K22 = 1,02$, $K33 = 0,53$, $K12 = 0,48$, $K13 = -0,03$, $K23 = 0,05$) в сочетании с изотропным параметром экстинкции ($E = 0,0000012$). На этом этапе фактор достоверности определения структуры составил $R = 0,062$. Использование программы DIFABS для коррекции учета поглощения с последующим переуточнением структуры в анизотропном приближении тепловых колебаний атомов привели к фактору достоверности $R_F = 0,059$ ($R_w = 0,054$, весовая схема — $w = 1/\sigma_F^2$). Окончательные координаты атомов, анизотропные тепловые факторы и межатомные расстояния, соответствующие centrosymmetric модели структуры, приведены в табл. 2—4.

Сопоставление centrosymmetric и ацентричного вариантов структуры по значениям факторов достоверности (0,059 и 0,053) не позволяет отдать предпочтение одному из них. Как видно из сопоставления табл. 1—3 относительные координаты всех атомов, кроме Cs в центре инверсии, отличаются меньше, чем на 0,002, а высокие значения эквивалентных тепловых параметров меньше в ацентричном варианте. Эти данные при низком качестве кристалла и высокой тепловой под-

Т а б л и ц а 2

Координаты и тепловые параметры (\AA^2) атомов в centrosymmetric варианте структуры $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ (пр.гр. $P3m1$)

| Атом | x/a | y/b | z/c | $B_{\text{изо}}$ |
|-------|-----------|-----------|-----------|------------------|
| Cs(1) | 0 | 0 | 0 | 6,1(1) |
| Cs(2) | 2/3 | 1/3 | 0,3257(7) | 4,8(3) |
| Sb | 2/3 | 1/3 | 0,8096(3) | 2,8(2) |
| I(1) | 0 | 1/2 | 0 | 4,7(2) |
| I(2) | 0,6647(4) | 0,8323(5) | 0,3392(4) | 4,5(2) |

Т а б л и ц а 3

Анизотропные тепловые параметры атомов ($\times 10^3$)
в структуре Cs₃Sb₂I₉ (центросимметричный вариант)

| Атом | B_{11} | B_{22} | B_{33} | B_{12} | B_{13} | B_{23} | $B_{эв}$ |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Cs(1) | 375 | 375 | 117 | 375 | 0 | 0 | 7,2(3) |
| Cs(2) | 379 | 379 | 101 | 379 | 0 | 0 | 6,9(4) |
| Sb | 236 | 236 | 20 | 236 | 0 | 0 | 3,7(2) |
| I(1) | 423 | 423 | 106 | 532 | 58 | -59 | 7,0(2) |
| I(2) | 298 | 372 | 78 | 298 | -106 | -53 | 6,1(2) |

Т а б л и ц а 4

Межатомные расстояния (\AA) в полиэдрах структуры Cs₃Sb₂I₉
(центросимметричный вариант)

| Cs-кубктаэдры | |
|--|---|
| Cs(1)—I(1) 4,228(2) \times 6 -I(2) 4,285(2) \times 6 (4,256) | Cs(2)—I(1) 4,162(3) \times 3 I(2) 4,230(1) \times 6 I(2) 4,233(4) \times 3 (4,214) |
| Sb-октаэдр | |
| Sb—I(2) 2,874(3) \times 3 I(1) 3,137(3) \times 3 | |

вижности всех атомов также не позволяют сделать однозначное заключение относительно центра инверсии. Решающим аргументом в пользу выбора центросимметричной пространственной группы послужило отсутствие генерации второй гармоники лазерного излучения. В пользу центросимметричного выбора свидетельствуют и полученные в [5] ЯКР спектры, указывающие на две независимые позиции атомов I (в ацентричном варианте их три, см. табл. 1 и 2).

ТРИГОНАЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ — ВАРИАНТ СТРУКТУРЫ ДЕФЕКТНОГО ПЕРОВСКИТА

Полученная кристаллическая структура тригональной модификации приведена на рис. 2 в проекции вдоль оси a . На рис. 1, б показано схематическое представление сечения рассматриваемой структуры плоскостью (110). Как видно из сопоставления рис. 1, б и 1, д, она принадлежит к структурному типу перовскита ABX_3 , отличается от него наличием упорядоченно расположенных вакансий в B -подрешетке и отвечает формуле $AB_{2/3}X_3$, где $A = Cs$, $B = Sb$, $X = I$. На рис. 3 схема фрагмента структурного типа тригональной модификации в виде псевдокубической перовскитоподобной ячейки сопоставлена с кубической ячейкой перовскита. Слои пустых и заполненных атомами SbI_6 -октаэдров чередуются вдоль одной из четырех пространственных диагоналей псевдокубической подъячейки в отношении 1:2. Таким образом, только одна из этих четырех диагоналей является осью 3. Пересчитанные параметры псевдоромбоэдра ($a' = 5,976 \text{ \AA}$, $\alpha = 89,78^\circ$) показывают его близость к псевдокубической перовскитовой ячейке (см. рис. 3).

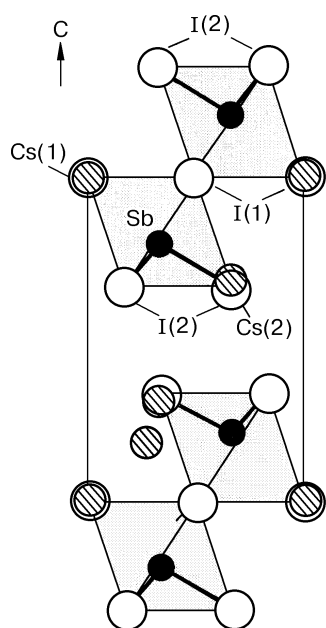


Рис. 2. Схема проекции вдоль $[100]$ элементарной ячейки тригональной модификации $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ по полученным данным. Жирными линиями показаны сокращенные межатомные расстояния

Как и в перовските, для всех атомов А(Cs) КЧ = 12, а для В(Sb) КЧ = 6. Кубоктаэдры атомов Cs(1) несколько вытянуты вдоль оси 3 при среднем расстоянии Cs(1)—I $\langle 4,256 \rangle$ Å. Во втором кубоктаэдре Cs(2) смещен по оси 3 из центра в сторону I(1) с образованием трех более коротких расстояний Cs(2)—I(1) 4,162 Å при среднем значении $\langle 4,214 \rangle$ Å. Атомы Sb смещены из центров своих октаэдров на 0,216 Å. При этом образуются три укороченных Sb—I(2) расстояния 2,874 Å и три удлинённых Sb—I(1) 3,137 Å (см. табл. 4).

В отличие от перовскитовой в рассматриваемой структуре связанные вершинами октаэдров SbI_6 образуют не каркас, а двухэтажные слои состава $[\text{Sb}_2\text{I}_9]$, перпендикулярные оси 3 (см. рис. 1, б и 2). Смещения атомов Sb из центров октаэдров происходят от центра к периферии слоя с образованием более длинных связей с мостиковыми атомами I(1) и более коротких связей с концевыми атомами I(2). Между этими октаэдрическими слоями, которые можно рассматривать как относительно жесткий фрагмент структуры, сильные химические взаимодействия отсутствуют, поскольку таковым отвечают только расстояния в SbI_6 -октаэдрах (см. табл. 4). Расстояния Cs—I изменяются в интервале 4,162—4,285 Å (сумма ионных и атомных радиусов 4,08 [10] и 4,00 Å [11] соответственно) и в среднем превышают расстояния I—I (4,137—4,272 Å), что указывает на слабые взаимодействия между атомами Cs и I. Указанные особенности химических взаимодействий объясняют высокую пластичность кристаллов и совершенную спайность по (001), совпадающую с плоскостью структурных слоев.

Отсутствие прочных химических связей подтверждается и высокими значениями тепловых параметров атомов, особенно Cs и I (см. табл. 2, 3).

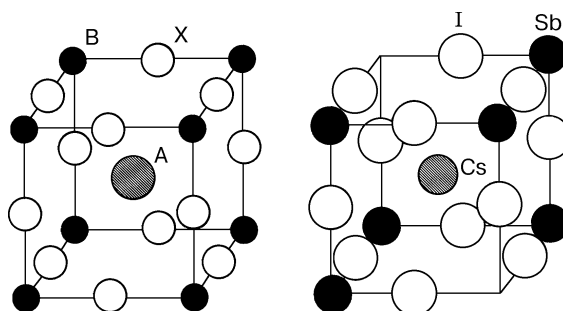


Рис. 3. Сравнение кубической перовскитовой ячейки (а) и идеализированного фрагмента тригональной перовскитоподобной структуры с упорядоченными вакансиями в В-подрешетке (б).

Кубические (ромбоэдрические) трансляции в последнем случае нарушаются только для атомов В

СОПОСТАВЛЕНИЕ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО И ТРИГОНАЛЬНОГО ПОЛИТИПОВ Cs₃Sb₂I₉

Представляет интерес сопоставление структуры перовскитоподобной тригональной модификации, исследованной в настоящей работе, и структуры гексагональной модификации Cs₃Sb₂I₉ по данным [1]. Схемы сечений плоскостью (110) этих двух структур показаны на рис. 1, б и 1, а соответственно. На схемах атомы Sb расположены в центре октаэдров, в то время как в реальных структурах они смещены к концевым атомам I в обоих случаях. Принципиальное отличие структур заключается в характере объединения SbI₆-октаэдров. Октаэдры, связанные по общей грани в дискретные пары состава [Sb₂I₉], характеризуют гексагональную модификацию. Связь октаэдров по вершинам с образованием двумерно-периодических слоев того же состава реализуется в тригональной модификации. Относительно жесткие элементы структуры в первом случае изолированы друг от друга, что предопределяет достаточно изотропный характер химических связей: согласно [1] кристаллам гексагональной модификации удалось придать форму эллипсоида вращения с осями 0,19 и 0,128 мм путем обкатывания. Во втором случае жесткими элементами в структуре являются слои. Это приводит к резкой анизотропии химических взаимодействий и отмеченной выше ярко выраженной совершенной спайности в кристаллах. В обеих модификациях образуются три короткие связи атомов Sb с концевыми атомами I, их длина в обоих случаях — 2,87 Å. Это свидетельствует о том, что эти связи достаточно устойчивы и инвариантны относительно политипных модификаций этого соединения. Связи атомов Sb с мостиковыми атомами I заметно короче в тригональной модификации (3,137 Å), чем в гексагональной (3,198 Å), при меньшем угле I—Sb—I в последнем случае. Это указывает на взаимное отталкивание атомов Sb при объединении октаэдров по общей грани. Отмеченные различия в строении Sb-октаэдров, возникающие вследствие различных способов их объединения, приводят к закономерным изменениям в соответствующих параметрах гексагональных ячеек двух модификаций. Гексагональному политипу отвечает меньшее значение параметра *a* и большее значение параметра *c'* при близких соответствующих объемах элементарной ячейки: $a_{\text{гекс}} = 8,349$, $a_{\text{триг}} = 8,435$ Å; $c'_{\text{гекс}} = c_{\text{гекс}}/2 = 10,468$, $c_{\text{триг}} = 10,390$ Å; $V_{\text{гекс}} = 151,8$, $V'_{\text{гекс}} = V_{\text{гекс}}/2 = 151,4$ Å³.

Первый низкотемпературный фазовый переход в тригональной модификации наблюдается в районе 90 К [5]. Для гексагональной модификации этого соединения данные о низкотемпературных превращениях в литературе не обнаружены, но для изоструктурного соединения Cs₃Bi₂I₉ такие превращения наблюдаются при существенно более высокой температуре 220 К [6]. Можно предположить, что и для Cs₃Sb₂I₉ гексагональная модификация будет иметь фазовый переход при более высокой температуре, чем тригональная, поскольку дискретные группы в гексагональной модификации скорее всего более мобильны, чем двумерно-периодические жесткие структурные модули в тригональной фазе.

ОД-СЕМЕЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ A₃B₂X₉

Сопоставление двух рассмотренных политипных модификаций Cs₃Sb₂I₉ с другими структурами семейства A₃B₂X₉, приведенными в [1], показывает, что все они состоят из двумерно-периодических структурных модулей, представляющих собой слоевые фрагменты структуры перовскита, ограниченные по оси 3 плотноупакованными AX₃-слоями (см. рис. 1). Минимальный (единичный) фрагмент состоит из двух таких слоев, между которыми в X₆-октаэдрах расположены В-атомы (см. рис. 1, д). Во всех структурах семейства 1/3 X₆-октаэдров вакантна, но упорядочение вакансий различно (см. рис. 1, а — з). Любые два соседних перовскитовых фрагмента разделяют общий граничный AX₃-слой. Если не принимать во внимание упорядочение вакансий в X₆-октаэдрах, то можно сказать, что соседние перов-

скитовые фрагменты связаны друг с другом одним из двух локальных элементов симметрии: зеркальной плоскостью m , перпендикулярной оси чередования фрагментов, или центром инверсии, лежащим в плоскости граничного AX_3 -слоя (см. рис. 1). С помощью последовательности чередования этих локальных элементов симметрии, связывающих единичные перовскитовые фрагменты, можно описать все возможные модификации (включая и гипотетические). Такие структурные семейства удобно рассматривать с помощью OD -теории, разработанной Дорнбергер-Шифф [7], и в дальнейшем получившей развитие в большом ряду работ (например, [12—14]). (Аббревиатура OD происходит от первых букв английского словосочетания Order—Disorder — порядок—беспорядок, что отражает единообразное описание периодических и аperiodических структур определенного типа). Согласно этой теории, структуры, образованные из идентичных структурных модулей (ноль-, одно- или двумерно-периодических) описываются с помощью OD -группоида.

OD -группоид для структур, образованных двумерно-периодическими модулями, состоит из двух групповых обозначений: первое соответствует симметрии слоя (λ -операции), причем направление чередования слоев (или направление нарушаемой периодичности по [7, 12]) указывается в круглых скобках; второе описывает все возможные операции симметрии (σ -операции), связывающие два соседних слоя в направлении их чередования. Операции локальной или частичной симметрии (PO — partial operation по [7, 12]), связывающие слоевые модули, могут и не являться элементами симметрии структуры в целом. В отличие от пространственной группы, OD -группоид симметрично описывает не отдельную структуру, а структурное многообразие в группе путем указания правила образования ее членов, каждый из которых характеризуется своей определенной последовательностью чередования σ -операций (σPO). Если последовательность σPO периодична, то соответствующая структура упорядочена, т.е. имеет период вдоль направления чередования слоев. В противном случае структура разупорядочена в этом направлении. Согласно [12] структуры семейства, характеризующиеся последовательностью σPO , которая состоит только из одной σ -операции, называются MDO -структурами. Например, если соседние слои в OD -семействе могут быть связаны между собой одной из двух операций осью 2 или плоскостью m (две σ -операции), то две структуры, соответствующие последовательностям $\sigma PO(2, \dots)$ и (m, \dots) , являются структурами с максимальным порядком чередования σ -операций и обозначаются MDO_1 и MDO_2 . Количество структур MDO -типа в OD -семействе равно количеству σ -операций. В [12] отмечено также, что в каждом семействе существуют структуры, в которых можно выделить одинаковые сочетания в последовательности PO , отвечающие объединению единичных слоев в двойки, тройки и т.д. Другими словами, в OD -семействе можно выделить подмножество структур, для которых в качестве размножаемого операциями σPO элемента можно рассматривать не единичный слой, а сдвоенный (утроенный и т.д.). В этих подсемействах также можно рассмотреть MDO -структуры.

В рассматриваемом семействе $A_3B_2X_9$, если не учитывать упорядочение вакансий в X_6 -октаэдрах, описанные единичные перовскитовые фрагменты с симметрией $P3m1$ связаны между собой либо плоскостью m , либо центром инверсии. OD -группоид такого семейства имеет вид:

$$\begin{array}{l} P(3)m1 \\ \{(1/m)11\}. \end{array} \quad (1)$$

Приведенный OD -группоид, размножающий единичный перовскитовый фрагмент, фактически описывает многообразие гексагональных структур, производных от перовскита, в которых или нет вакансий ни в одной подрешетке, или они распределены статистически в любой из них. В этом случае сгенерированные

структурные типы полностью отражают только вариации плотнейших упаковок AX₃-слоев. Последовательности чередования σPO , связывающих двухслойные перовскитовые фрагменты, полностью аналогичны последовательностям чередования гексагональных и кубических слоев в структуре. Это следует из того, что в AX₃-слое *c*-типа расположен центр инверсии, связывающий два соседних слоя, а AX₃-слой *h*-типа является локальной плоскостью симметрии для соседних с ним слоев. Например, плотнейшей упаковке типа (*h, c, c, ...*) в Cs₃Bi₂Cl₉ и в гексагональных модификациях 17 соединений [1] соответствует последовательность чередования σPO (*m, 1, 1, ...*) (см. рис. 1, *a, в*). Упаковке типа (*h, ...*) в Cs₃Tl₂Cl₉ отвечает последовательность σPO (*m, ...*) (см. рис. 1, *з*), а кубической упаковке (*c, ...*) в тригональной модификации Cs₃Sb₂I₉ (и еще трех соединений [1]) — последовательность σPO (*1, ...*) (см. рис. 1, *б*). Кроме приведенных на рис. 1 трех известных вариантов плотнейших упаковок AX₃-слоев теоретически возможны и любые другие. При этом структура типа перовскита (см. рис. 1, *б, д*) является MDO_1 -структурой, так как ей соответствует последовательность σPO (*1, ...*), а структура Cs₃Tl₂Cl₉ (см. рис. 1, *з*) — MDO_2 .

Разнообразие структурных типов в семействе A₃B₂X₉ определяется не только вариациями плотнейших упаковок AX₃-слоев, но и упорядоченным распределением В-атомов в 2/3 X₆-октаэдров. В большинстве случаев (согласно [1]) известные соединения указанного семейства относятся к гексагональной и тригональной модификациям, описанным выше для Cs₃Sb₂I₉. В этих модификациях можно выделить более крупные фрагменты структуры перовскита уже с упорядоченным и идентичным распределением вакансий в В-позициях. Эти фрагменты состоят из трех единичных слоев, связанных ограниченной последовательностью σPO (*1, 1*), причем два единичных фрагмента с полностью занятыми VX₆-октаэдрами разделены фрагментом с полностью вакантными □X₆-октаэдрами (см. рис. 1, *a и б*). Утроенные перовскитовые фрагменты содержат четыре плотноупакованных AX₃-слоя и в три раза толще единичных двухслойных (см. рис. 1, *д*). В гексагональной модификации они связаны между собой плоскостью *m*, а в тригональной — центром инверсии (см. рис. 1, *a, б*).

Поскольку симметрия единичных и утроенных фрагментов одинакова, OD -группоид (1) можно использовать и для генерации структурных типов на основе последних.

В этом случае тригональные перовскитоподобные модификации (см. рис. 1, *б*) полностью описываются последовательностью σPO (*1, ...*); им отвечает кубическая упаковка AX₃-слоев и период гексагональной ячейки $c = 3c'$ (c' — толщина единичного перовскитового фрагмента). Гексагональные модификации (см. рис. 1, *a*) описываются последовательностью σPO (*m, ...*); AX₃-слои образуют *hcc*-плотнейшую упаковку; период $c = 6c'$. Исходя из того, что из описанных утроенных фрагментов состоят наиболее распространенные модификации в семействе A₃B₂X₉, можно предположить существование структур и с другими периодическими последовательностями σPO , связывающими эти фрагменты, например (*1, m, ...*) или (*1, m, m, ...*), а также и с отсутствием периода в последовательности σPO . Последний вариант следует ожидать для кристаллов, образовавшихся в условиях, далеких от равновесных.

Рассмотренный вариант упорядоченного распределения В-атомов в X₆-октаэдрах утроенного перовскитового фрагмента не является единственно возможным. В ромбической модификации Cs₃Bi₂Cl₉ упорядочение BiCl₆-октаэдров подчинено ромбической пр.гр. $Pm\bar{3}n$ ($a_{орт} = a_{гекс}$, $b_{орт} = a_{гекс}\sqrt{3}$, $c_{орт} = c_{гекс}$) [1] с λ -операциями утроенного перовскитового слоя $Pmc(1)$ (см. рис. 1, *в*). В этой структуре два соседних таких фрагмента с учетом упорядочения В-атомов связаны

вдоль оси чередования плоскостью n . Отсутствие других известных модификаций, построенных из таких же перовскитовых фрагментов, не позволяет достаточно обоснованно описать возможное OD -семейство.

Возможны, вероятно, и другие варианты упорядочения В-атомов в производных от перовскита структурах семейства $A_3B_2X_9$ с различными типами плотнейших упаковок AX_3 -слоев.

ВЫВОДЫ

Выполненное уточнение структуры тригональной модификации $Cs_3Sb_2I_9$ показало, что она принадлежит к структурному типу перовскита с упорядоченными вакансиями в В-подрешетке и кристаллизуется в пр.гр. $P3m1$ с параметрами элементарной ячейки $a = 8,435(7)$, $c = 10,390(7)$ Å.

Атомы Cs(1), находящиеся в центре инверсии, обладают высокой тепловой подвижностью.

Структура характеризуется относительно жесткими слоевыми структурными модулями состава $[Sb_2I_9]$, состоящими из соединенных вершинами SbI_6 -октаэдров. Отсутствие сильных взаимодействий как между этими слоями, так и между атомами Cs и I при высокой тепловой подвижности всех атомов структуры предопределяет низкотемпературные фазовые переходы, обнаруженные в [5].

Известные структурные типы в группе $A_3B_2X_9$ рассмотрены с привлечением теории OD -структур Дорнбергер-Шифф [7] как состоящие из перовскитовых двумерно-периодических фрагментов, связанных между собой в третьем направлении одной из двух операций симметрии: центром инверсии или плоскостью m . С помощью OD -группоида описаны возможные OD -семейства структур этой группы.

Структурное многообразие в семействах определяется двумя факторами: возможностью двух способов связи между перовскитоподобными фрагментами и вариациями упорядоченного распределения в них В-атомов.

Авторы благодарят С.Ю. Стефановича за проведение теста генерации второй гармоники, Е.Л. Белоконеву, И.П. Александрову и В.И. Симонову за плодотворное обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке Национального научного фонда Швейцарии (Swiss National Science Foundation, грант N SUPJ 048718), получение кристаллов поддержано Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 96-02-16542).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chabot B., Parthe E. // Acta Crystallogr., Sect. B. – 1978. – **34**. – P. 645 – 648.
2. Arakcheeva A.V., Novikova M.S., Rastsvetaeva R.K. et al. // Abstracts of Seminar "Structure and properties of Crystalline Materials". P. 36. Dubna. Russia. March 4–6. 1997.
3. Arakcheeva A.V., Novikova M.S., Rastsvetaeva R.K. et al. // Structure and properties of crystalline materials. Proceedings of a Workshop held in Dubna, March 4–6, 1997.
4. Кун С.В., Лазарев В.Б. и др. // Изв. РАН. Неорганич. материалы. – 1993. – № 3. – С. 410 – 413.
5. Александрова И.П., Суховский А.А. и др. // Физика твердого тела. – 1997. – **39**, № 5. – С. 946 – 949.
6. Мельникова С.В., Зайцев А.И. // Там же. – 1997. – **39**, № 10. – С. 1850 – 1855.
7. Dornberger-Schiff K. // Abh. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin. – 1964. – **3**. – S. 1 – 107.
8. Андрианов В.И. // Кристаллография. – 1989. – **34**, № 6. – С. 592 – 599.
9. Walker N., Stuart D. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. – 1983. – **39**. – P. 158 – 166.
10. Shannon R.D. // Ibid. – 1976. – **32**. – P. 751 – 760.
11. Slater J.C. Symmetry and energy bands in crystals. Chapter 3 and 4. – N.Y.: Dover, 1972.
12. Dornberger-Schiff K. // Acta Crystallogr. – 1982. – **A38**. – P. 483 – 498.

-
13. *Merlino S.* // *Per. Mineral.* – 1990. – **59**. – P. 69 – 92.
14. *Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Корчемкина Т.А., Стефанович С.Ю.* // *Кристаллография.* – 1998. – № 5. – С. 864 – 873.

*Институт металлургии РАН
Москва
Институт кристаллографии
РАН Москва
Институт физики
им. Л. В. Киренского СО РАН
Красноярск
E-mail: arakchee@lesr.imet.ac.ru*

*Статья поступила
3 июня 1998 г.*
