

4

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estratto dal vol. II, serie 6^a, 2^o sem., fasc. 1^o. — Roma, luglio 1925.

SULLA STRUTTURA CRISTALLINA DELLA PEROWSKITE

NOTA

DI

G. R. LEVI e G. NATTA



ROMA

DOTT. GIOVANNI BARDI

TIPOGRAFO DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

1925

Cristallografia. — *Sulla struttura cristallina della perowskite*⁽¹⁾. Nota di G. R. LEVI e G. NATTA, presentata⁽²⁾ dal Socio F. ZAMBONINI.

La perowskite, metatitanato di calcio CaTiO_3 , presenta un grande interesse, per il fatto che la forma esteriore dei suoi cristalli, nettamente cubici in base alle misure goniometriche, è in deciso contrasto con le proprietà fisiche, le quali permettono di stabilire con certezza che, almeno entro un intervallo di temperatura molto esteso, i cristalli di perowskite sono costituiti da lamelle polisintetiche (riconoscibili già talvolta ad occhio o con la lente) sicuramente rombiche. Però, ad onta delle indagini di cristallografi

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale del Politecnico di Milano.

(2) Presentato nella seduta del 5 giugno 1925.

eminenti come Kokšarov, Des Cloizeaux, Klein, Bowman, ecc., i rapporti tra i vari sistemi di lamelle che costituiscono i cristalli di perowskite sono rimasti per lungo tempo sconosciuti, fino a quando O. B. Böggild⁽¹⁾, in base ad uno studio accuratissimo dei geminati di criolite (minerale monoclino, ma spiccatamente pseudocubico), mostrò che la perowskite e la boracite hanno una struttura analoga, che potè, perciò, venire pienamente chiarita.

Il Böggild giunse alla conclusione che i cristalli di perowskite vanno riferiti ad una croce assiale rombica:

$$a : b : c = 0,9881 : 1 : 1, 4078.$$

Secondo ogni probabilità, il minerale si è formato originariamente sotto forma cubica, sicchè il complesso delle lamelle della perowskite è da considerarsi come secondario. In base alle idee del Böggild il «cubo» della perowskite viene ad essere formato dalle faccie del pinacoide rombico (001) e del prisma (110). Appariva importante, perciò, controllare, mediante l'analisi röntgenografica, i risultati delle indagini cristallografiche ed ottiche. Recentemente, Rinne ha dimostrato che la leucite al disopra ed al disotto del punto di trasformazione possiede sensibilmente la stessa struttura: era perciò importante stabilire se l'esame röntgenografico, nel caso della perowskite, conduceva ad un reticolo cubico ovvero ad uno rombico, corrispondente alla vera simmetria del minerale alla temperatura ordinaria.

La perowskite usata era un cristallo di Achmatowsk (Urali) bruno di oltre due millimetri di lato e particolarmente sviluppato secondo due faccie normali tra loro. Dette due faccie lucenti e ben formate ci permisero di controllare con grande esattezza l'angolo 90° tra esse compreso; per le altre faccie tale determinazione non si potè fare che approssimativamente. Con opportune sfaldature il cristallo fu ridotto a poco più di un millimetro di lato e le parti staccate servirono allo studio della struttura con il metodo delle polveri; il cristallo così ridotto di dimensioni fu esaminato con il metodo di Laue e con quello di Schiebold (del cristallo rotante).

Fotogrammi di Debye e Scherrer. - La perowskite macinata finamente fu esaminata col solito dispositivo⁽²⁾ munito di anticatodo di rame usando dapprima un prepagato di 1,5 mm. di diametro: si ottenne così un fotogramma nel quale oltre alle linee che figurano nella tabella annessa comparve un'altra linea (debole) che non si poteva ordinare. Lavato il prodotto con acido cloridrico diluito a 60° e ripetuto il fotogramma (fig. 1 centro a destra), usando un preparato di 1 mm. di diametro si ottennero i valori della tabella seguente.

(1) «Zeitsch. für Kryst.», 1912, L, 408.

(2) «Annali di Chimica Applicata», vol VIII, p. 265 (1924).

N.	$\frac{\text{sen } \theta/2}{\text{corretto}}$	K	$h_1 h_2 h_3$	$\frac{\text{sen } \theta/2}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}}$	Intensità osservata	Intensità calcolata
1	0.254	β	1 1 0	0.1795	md	—
2	0.284	α	1 1 0	0.2007	ff	156
3	0.332	—	—	—	dd	—
4	0.358	β	2 0 0	0.1790	d	—
5	0.399	α	2 0 0	0.1995	ff	260
6	0.439	β	2 1 1	0.1792	d	—
7	0.488	α	2 1 1	0.1991	ff	171
8	0.564	α	2 2 0	0.1993	f	224
9	0.628	α	3 ² 1 0	0.1986	mf	93
10	0.672	β	3 2 1	0.1795	dd	—
11	0.689	α	2 2 2	0.1987	dd	79
12	0.745	α	3 2 1	0.1990	f	158
13	0.762	β	3 3 0 4 1 1	0.1795	dd	—
14	0.795	α	4 0 0	0.1987	dd	52
15	0.822	α	4 1 0	0.1991	dd	7
16	0.846	α	3 3 0 4 1 1	0.1992	f	35 70
17	0.893	α	4 2 0	0.1996	f	404
18	0.921	β	5 1 0 4 3 1	0.1804	dd	
19	0.940	α	3 3 2	0.2001	mj	142
20	0.985	α	4 2 2	0.2009	mf	218

Il valore di $\text{sen } \theta/2$ è stato corretto per l'errore proveniente dal diametro del preparato mediante la formula di Pauli (1).

Come risulta da questa tabella nel prodotto *lavato* si è riscontrata una sola linea (debole), la terza, che non si è lasciata ordinare secondo una struttura cubica tipo corpo centrato, fatta assumendo come aggruppamenti del reticolo Ca e TiO_3 . L'assenza di faccie in cui la somma degli indici sia dispari sta senz'altro a dimostrare che l'aggruppamento degli atomi nel

(1) « Zeitsch. für Kristall. », vol. 56, p. 604.

reticolo deve per lo meno essere assai vicino ad una struttura tipo corpo centrato.

Come dimensione del reticolo si calcola, assumendo, come media dei valori della 5^a colonna, 0.200 per la radiazione $K\alpha$ e 0.1795 per la $K\beta$, lo stesso valore per a di 3.845 Å.

Risulta per la densità allora:

$$\text{densità} = \frac{136.17 \cdot 1.66 \cdot 10^{-24}}{56.8} = 3.98$$

in ottimo accordo con i valori precedentemente noti (3.95 — 4.10).

Le intensità dell'ultima colonna sono calcolate con la formula di Debye:

$$I = \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \cdot Z \frac{S^2}{\cos \theta/2 \cdot (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)}$$

dove Z è il numero dei piani cooperanti ed S^2 è il quadrato del fattore di struttura ⁽¹⁾. In un tipo di struttura a corpo centrato per gli atomi di calcio e di titanio con l'ossigeno al centro delle faccie formate dagli atomi di titanio la posizione degli atomi è individuata dalle coordinate seguenti:

$$Ti(000) \ ; \ Ca \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right) \ ; \ O \left[0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ , \ \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2} \ , \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \right].$$

I valori di S^2 usati per il calcolo dell'ultima colonna, nella tabella precedente, sono dedotti mediante queste coordinate.

Tale ipotesi sarebbe compatibile con i diametri atomici di questi elementi entro i limiti delle differenze già osservati in altri casi. Infatti i diametri atomici del calcio, titanio, ed ossigeno sono rispettivamente 3.40, 2.80, 1.30 Å. Essendo 6.67 la diagonale del cubo di lato 3.85 avremmo tra Ti e Ca uno spazio libero di 0.23 Å, tra Ca e Ca di 0.45 Å mentre solo tra Ti e O un difetto, di 0.12 Å.

Le intensità osservate nel fotogramma e raccolte nella penultima colonna sono in buon accordo con quelle calcolate per la struttura sopra indicata, come risulta nella tabella precedente nel confronto delle intensità delle radiazioni $K\alpha$.

Fotogrammi di Schiebold. — Sempre con anticatodo di rame, ma adoperando il cristallo di circa 1 mm. sopra descritto, furono eseguiti due fotogrammi aventi assi di rotazione normali tra di loro: essi risultarono *identici*

(1) WICKOFF, *The Structure of Crystals*, p. 105 (1924).

e, nella fotografia 2 è riportata metà di una delle film così ottenute (il centro di figure a destra). Nella tabella seguente sotto le colonne 1° e 2° sono riportati i valori osservati per i due fotogrammi e le relative intensità:

TABELLA 2^a.

N.	θ		Intensità		sen θ/2 medio	h ₁ h ₂ h ₃	K	a
	1°	2°	1°	2°				
1	24.8	—	d	—	0.251	1 0 0	α	3.58
2	35.0	35.0	dd	dd	0.300	1 1 0	α	3.62
3	44.1	44.0	m	md	0.377	2 0 0	β	3.68
4	48.8	48.8	ff	ff	0.413	2 0 0	α	3.73
5	71.3	71.4	d	md	0.583	2 2 0	α	3.74
6	80.5	80.5	f	f	0.646	1 3 0	α	3.77
7	108.8	108.8	f	f	0.812	4 0 0	α	3.80
8	118.2	118.5	md	m	0.854	3 3 0	α	3.82
9	129.5	129.8	ff	ff	0.904	2 4 0	α	3.82
10	137.2	137.2	m	m	0.930	6 7 0	α	7.64
11	144.0	144.0	md	d	0.951	8 5 0	α	7.64

Eccettuato la prima e le ultime due linee tutte le altre si presentano pure nei fotogrammi ottenuti col metodo delle polveri, si ha pure accordo nelle intensità relative osservate.

Le ultime due linee rispettivamente media e debole non si lasciano ordinare secondo una cella elementare contenente una sola molecola come le precedenti, ma assumendo per il lato *a* della cella un valore doppio, con una cella cioè contenente 8 molecole.

La necessità di assumere una cella elementare di base maggiore appare perciò necessario dal fotogramma del cristallo rotante, mentre non risultava dai fotogrammi delle polveri.

Fotogrammi di Laue. — Furono eseguiti fotogrammi secondo tre direzioni ortogonali tra loro ed in guisa che il fascio di raggi incidenti di un millimetro di diametro risultasse perpendicolare alle tre faccie migliori del cubetto di perovskite.

Le fotografie 3 e 4 della tavola allegata riproducono i fotogrammi ottenuti con un anticatodo di tungsteno ed una esposizione di 4 milli-ampe-re-ora. Dalla loro misura risulta che il fascio incidente sulla fotografia 3 era con buonissima approssimazione coincidente con la verticale ad una

faccia del pseudocubo mentre nella fotografia 4 risultava inclinato di 1 grado. La distanza del cristallo dalle film (cm. 4.502 nella prima fotografia e cm. 4.65 nella seconda) fu controllata mediante fotogrammi di cristalli di NaCl di egual spessore e posti nelle identiche condizioni. La fotografia fatta nella 3^a direzione, normale alle precedenti, non è riportata perchè identica alla seconda.

Le macchie di questi due fotogrammi sono riportate schematicamente nel centro delle figure 5 e 6 del testo dando alle singole macchie dimensioni proporzionali alle intensità relative. La parte esterna rappresenta su scala metà, rispetto alla figura schematica interna, la proiezione gnomonica delle faccie che hanno generato le singole macchie. In queste proiezioni si osserva per tutti i punti una simmetria binaria rispetto a due piani ortogonali e rispetto al centro del fotogramma e per buona parte di essi anche una simmetria quaternaria, tenendo conto non solo della posizione ma anche della intensità. Tenendo invece solo conto della posizione la simmetria quaternaria risulterebbe completa per i punti della fig. 1. Essendo il cristallo non uniformemente sviluppato in tutte le direzioni (mm. 1.10 per 1.50 per 1.90) si può in parte attribuire a questa causa certe differenze di intensità osservate.

Le proiezioni gnomoniche furono disegnate riferendoci ad una distanza di 5 centimetri tra cristallo e film e sono ridotte nella fig. 1 e 2 a meno di un settimo della grandezza primitiva. È importante osservare che in entrambi i casi *tutti* i punti dovuti a faccie risultanti con terzo indice 1 si disponevano *esattamente* su di una rete quadrata di 5 cm. di lato (eguale alla distanza tra cristallo e proiezione), quelli con terzo indice due su di una di cm, 5 : 2, ecc. questo fatto è geometricamente soddisfatto solo da un reticolo cubico.

Calcolando, dalle macchie di Laue la lunghezza d'onda delle radiazioni che le hanno generate mediante la nota formula :

$$n\lambda = \frac{2a \sin \theta/2}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}}$$

si ottengono, assumendo per a il valore 3.84, per molte riflessioni valori di λ inammissibili (λ min 0.1182 per il proprio fotogramma e 0.1372 Å per il secondo. Per una differenza di potenziale di 60.000 Volt la minima lunghezza d'onda (λ min. = $\frac{h}{eV}$) è invece di circa 0.209 Å, Perciò appare anche qui necessario assumere per a un valore maggiore di 3.84 Å. I valori di $n\lambda$ calcolati colla formula precedente ed assumendo a 7.68 sono raccolti per il fotogramma 1 nella tabella seguente. Sono indicati i soli punti di mezzo quadrante essendo nell'altro mezzo tutti i punti in identica posizione.

$h_1 h_2 h_3$	I	$n\lambda$	$h_1 h_2 h_3$	I	$n\lambda$	$h_1 h_2 h_3$	I	$n\lambda$
8 0 3	ddd	0.636	5 1 2	md	1.028	7 6 2	ddd	0.339
3 0 1	m	1.538	5 3 2	m	0.808	4 1 1	fif	0.855
10 0 3	m	0.425	5 4 2	ddd	0.660	4 2 1	md	0.731
7 0 2	ddd	0.581	8 6 3	ddd	0.423	4 3 1	f	0.539
4 0 1	f	0.910	6 1 2	dd	0.738	12 2 3	dd	0.299
5 0 1	mf	0.597	3 1 1	m	1.389	12 4 3	ddd	0.279
6 0 1	f	0.414	3 2 1	f	1.097	8 5 2	ddd	0.332
8 0 1	d	0.236	10 2 3	m	0.407	5 1 1	d	0.569
2 2 1	m	1.723	10 4 3	md	0.370	5 2 1	md	0.513
5 5 2	d	0.595	10 6 3	ddd	0.317	5 3 1	mf	0.371
8 8 3	ddd	0.348	7 1 2	dd	0.541	6 2 1	mf	0.372
3 3 1	d	0.731	7 3 2	dd	0.511	6 4 1	dd	0.309
4 4 1	d	0.469	7 4 2	—	0.447	7 1 1	md	0.302
—	—	—	7 5 2	m	0.397	—	—	—

λ minimo così calcolato risulta 0.236 Å per la faccia 801. Per brevità viene omessa la tabella relativa al 2° fotogramma dalla quale si ottiene come λ min. 0.2745 Å per la faccia 10 2 3. Ambedue i valori sono superiori al λ min. effettivo.

Per ammettere la presenza di certi punti come quelli dovuti alle faccie 601, 801, 441, ecc., non ammissibili in un reticolo a corpo centrato, basterebbe ammettere uno spostamento di circa un venticinquesimo di a nelle direzioni coordinate dell'atomo di titanio (spostamento perfettamente ammissibile in base ai diametri atomici).

Conclusiones — Dall'esame röntgenografico eseguito col metodo delle polveri di Debye-Scherrer risulta per la perowskite un reticolo cristallino cubico centrato. Questo metodo è perciò, *nelle condizioni attuali dei nostri studi*, meno sensibile delle indagini ottiche e in genere di quelle fisiche (figure di corrosione, ecc.) che si usano nella determinazione della vera simmetria dei cristalli. Col metodo di Laue si è confermata che la struttura della perowskite è sensibilmente cubica-centrata; la cella elementare sarebbe un cubo di 7,68 Å di lato, contenente 8 molecole di CaTiO_3 . È risultato però chiaro dai diagrammi di Laue, che la perowskite non è alla temperatura ordinaria cubica. Si è già visto, che dalle indagini cristallografiche

ed ottiche si era concluso che lo pseudocubo della perowskite era da scindersi nelle due forme rombiche (001) e (110). Ora, i tre diagrammi di Laue eseguiti in corrispondenza alle tre coppie di faccie del pseudocubo, sono risultati due uguali ed il terzo differente, come si conviene, appunto, alla combinazione rombica (001) e (110). La simmetria dei röntgenogrammi è apparentemente superiore a quella dei cristalli rombici, perchè l'asse normale a (001) risulta quasi una tetragira, ed anche i röntgenogrammi delle altre due faccie del pseudocubo corrispondono all'incirca alla simmetria che ci si dovrebbe aspettare per faccie di prismi tetragonali. Un attento esame mostra per altro che si tratta di pseudosimmetria: d'altro canto va ricordato che Jaeger, da pile di lamelle di muscovite sovrapposte ed incrociate, ha ottenuto röntgenogrammi con simmetria più elevata di quella corrispondente alla muscovite monoclina. Un fatto analogo può ben verificarsi nella perowskite, costituita da lamelle diversamente orientate e sovrapposte.

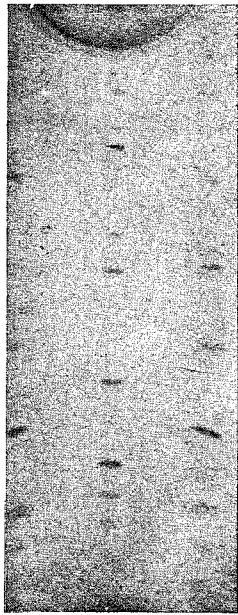


fig. 2

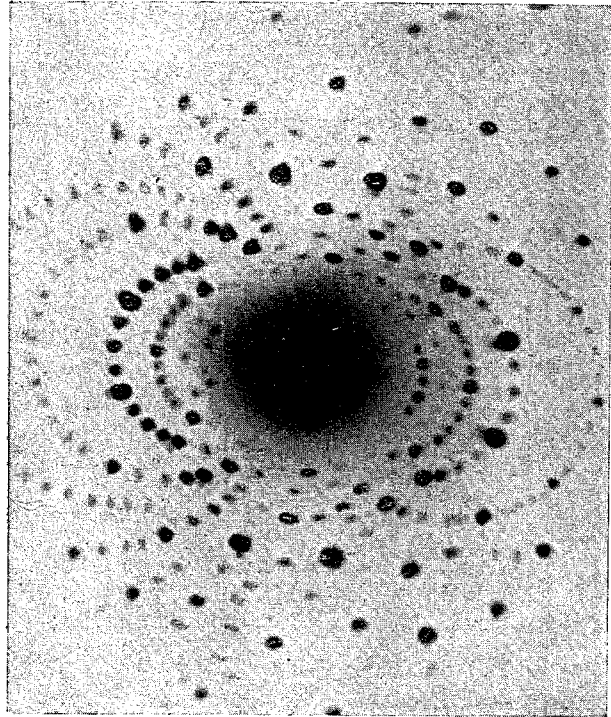


fig. 4

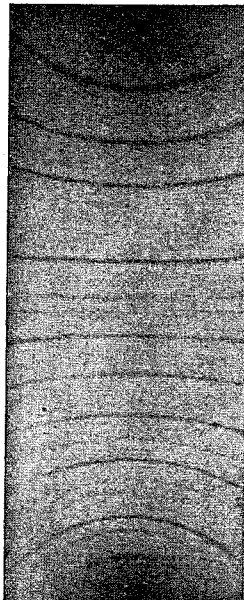


fig. 1

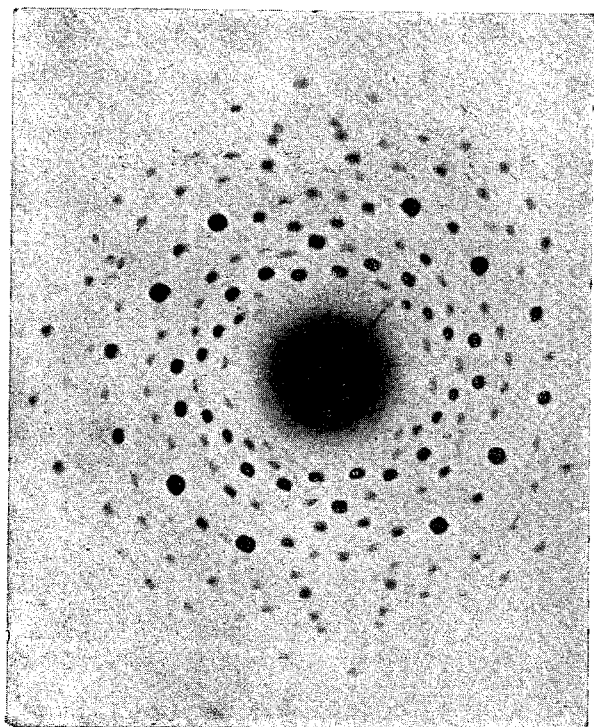


fig. 3

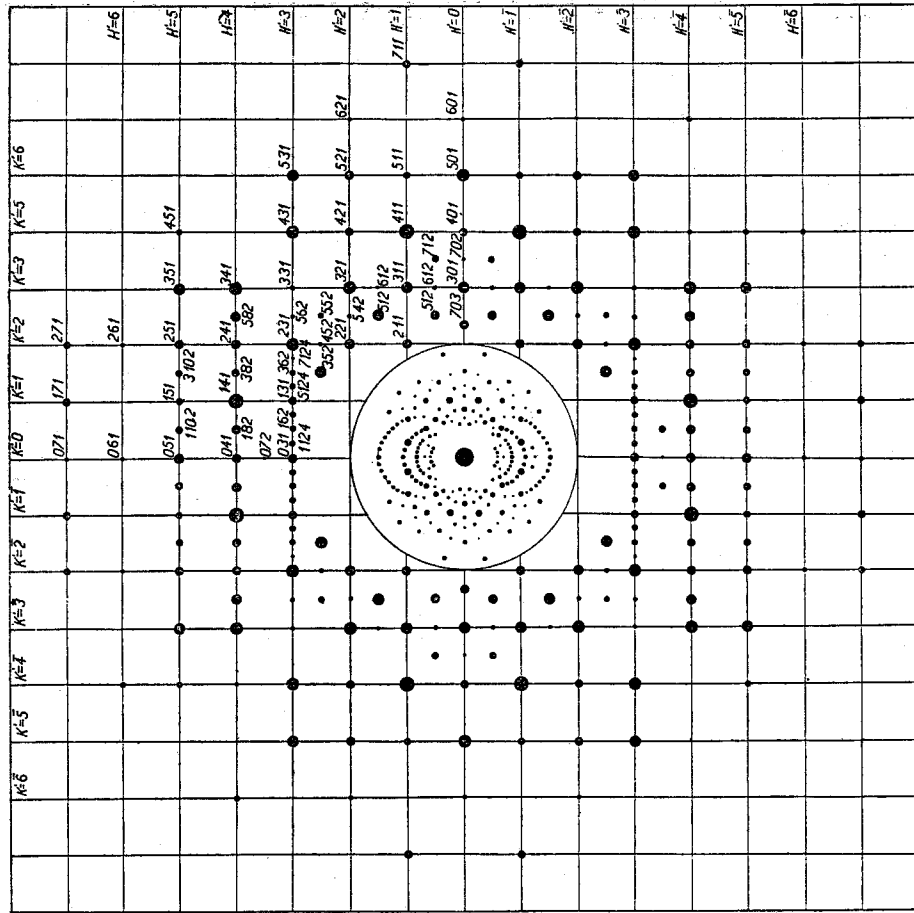


fig. 6

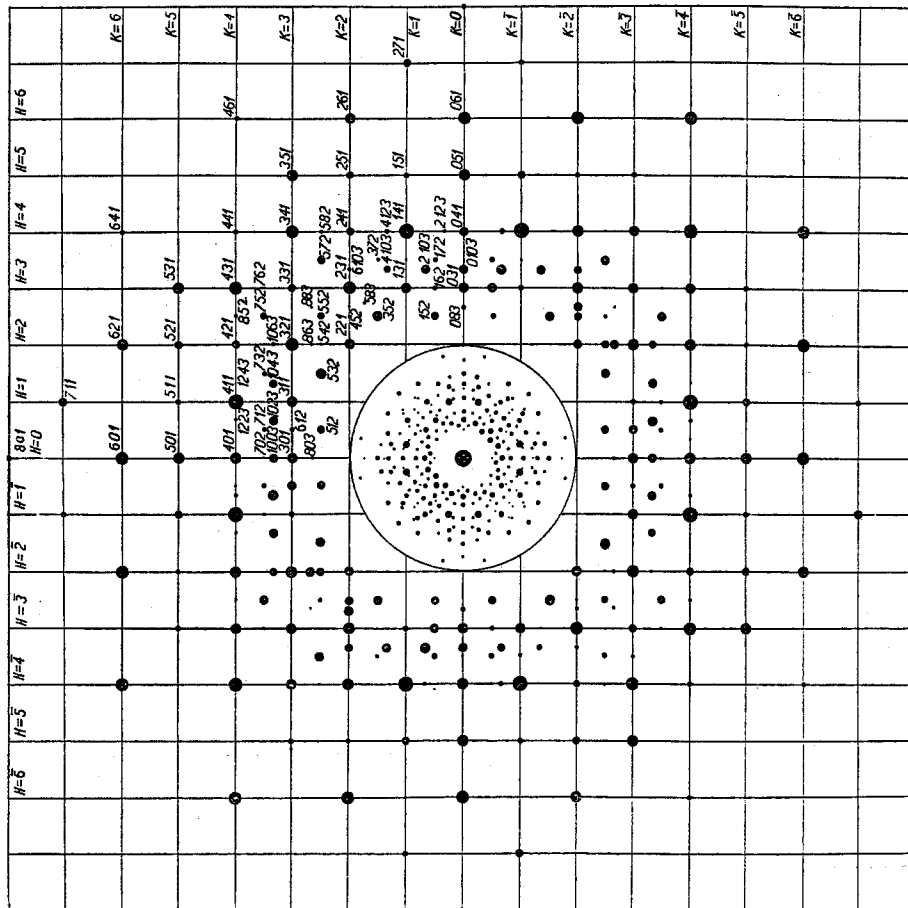


fig. 5