

УДК 548.3

ПРОГНОЗ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СЕМЕЙСТВЕ ДЕЛАФОССИТА

© 2009 Б.В. Безносиков, К.С. Александров*

Институт физики им Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

Статья поступила 22 апреля 2008 г.

Приводятся результаты кристаллохимического анализа структур семейства делафоссита в составах $A^+B^{3+}X_2$, где А и В — катионы, X — кислород. Семейство представлено двумя типами структур: $CuFeO_2$, $\alpha-NaFeO_2$ ($R\bar{3}m$, $Z = 1$). Сделан прогноз новых соединений. Можно синтезировать около сотни новых кристаллов.

Ключевые слова: кристалл, структурное семейство делафоссита, прогноз новых соединений.

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды ABX_2 обладают рядом полезных физических свойств. В $PdCoO_2$ (Pd^{1+} , Co^{3+}) меж-атомное взаимодействие Pd—Pd обуславливает очень высокую электропроводность, сопоставимую с проводимостью меди [1]. Высокой электропроводностью обладает и $PtCoO_2$. Кристаллы ABX_2 со структурой типа $\alpha-NaFeO_2$ перспективны как полупроводники [2]. Кобальтит лития (Li_xCoO_2) может быть эффективным катодным материалом для химических источников тока [3]. В составах ABX_2 известны Гейслеровы сплавы [2, 4], исследование которых представляет интерес для выяснения природы ферромагнитного состояния. Кристаллы $M LnO_2$ ($M = Li, Na, K$; $Ln = Y, Gd$), активированные ионами Eu^{3+} , обладают интенсивной люминесценцией в области 500—400 нм [5].

Цель работы: кристаллохимический анализ структур в оксидах $A^+B^{3+}X_2$ и оценка возможности синтеза новых соединений.

СТРУКТУРЫ СЕМЕЙСТВА ДЕЛАФОССИТА

Делафоссит — это минерал основного состава $CuFeO_2$, названный в честь французского кристаллографа XIX века Г. Делафосса (Delafosse) [6], имеет ромбоэдрическую структуру с пространственной группой ($R\bar{3}m$). В примитивной ромбоэдрической ячейке содержится одна формульная единица ABX_2 ($Z = 1$), в гексагональной установке $Z = 3$. Эти структуры принято обозначать символом $F5_1$. Но в журнальных статьях они именуется разными прототипами: $CuFeO_2$, $\alpha-NaFeO_2$, $NaHF_2$, $NaCrS_2$, $CuCrO_2$, $CuLaO_2$ [7—9]. Визуальное представление ромбоэдрических фаз этих соединений выявило различия в строении [10]. Перечисленные шесть структур можно подразделить на две группы:

- 1) структуры $CuFeO_2$, $CuCrO_2$, $CuLaO_2$, $HNaF_2$;
- 2) структуры $\alpha-NaFeO_2$, $NaCrS_2$.

Структуры, представленные в табл. 1, принадлежат к ромбоэдрической пространственной группе $R\bar{3}m$, соответствующие катионы занимают эквивалентные точки этой пространственной группы. Различие наблюдается только в исходных относительных величинах координат

* E-mail: kaleks@iph.krasn.ru

Т а б л и ц а 1

Структурные параметры прототипов семейства делафосситов

CuFeO ₂	($R\bar{3}m$, Z = 3)	$a = 3,0651 \text{ \AA}$	$c = 17,166 \text{ \AA}$	[9, 11]
α -NaFeO ₂	($R\bar{3}m$, Z = 3)	$a = 3,022 \text{ \AA}$	$c = 16,082 \text{ \AA}$	[9]

Положения атомов			CuFeO ₂			α -NaFeO ₂			Положения атомов			CuFeO ₂			α -NaFeO ₂		
Атом	Позиция	№	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	Атом	Позиция	№	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
A	3a	1	0	0	0	0	0	0	X	6c	7	0	0	0,107	0	0	0,237
		2	1/3	1/3	2/3	1/3	1/3	2/3			8	0	0	0,893	0	0	0,769
		3	2/3	1/3	1/3	2/3	1/3	1/3			9	1/3	2/3	0,774	1/3	2/3	0,898
B	3b	4	0	0	1/2	0	0	1/2	10	1/3	2/3	0,560	1/3	2/3	0,436		
		5	1/3	2/3	0,167	1/3	2/3	0,167	11	2/3	1/3	0,440	2/3	1/3	0,564		
		6	2/3	1/3	0,833	2/3	1/3	0,833	12	2/3	1/3	0,226	2/3	1/3	0,102		

атомов кислорода. На первый взгляд кажется, что это одинаковые структуры, и они должны образовываться при значениях координат атомов кислорода z/c от 0,1 до 0,3. Но структуры различаются координацией катионов и имеют координационные формулы: Cu^{II}Fe^{VI}O₂, Na^{VI}Fe^{VI}O₂ (в верхних индексах координационные числа). На рис. 1 и 2 эти структуры представлены в гексагональной установке. Их и следует считать прототипами в семействе F5₁.

Итак, все структуры семейства F5₁ имеют подобные катионные подрешетки. Катионы занимают частные положения, и относительные координаты их постоянны. Координаты анионов могут изменяться. В структурах нет смешанных катионно-анионных слоев. Поэтому координаты анионов не могут принимать значений, совпадающих с величинами координат катионов. Образование структур в семействе F5₁ возможно только в ограниченных составах. Они могут иметь исходные координаты анионов в пределах: для CuFeO₂ z/c = 0,10—0,12; для α -NaFeO₂ z/c = 0,22—0,29.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

В кристаллах рассматриваемого семейства известны структурные фазовые переходы. В NaFeO₂ модификация α является низкотемпературной фазой. В высокотемпературной фазе (β -фаза) NaFeO₂ координация катионов тетраэдрическая. Тетраэдры соединены вершинами.

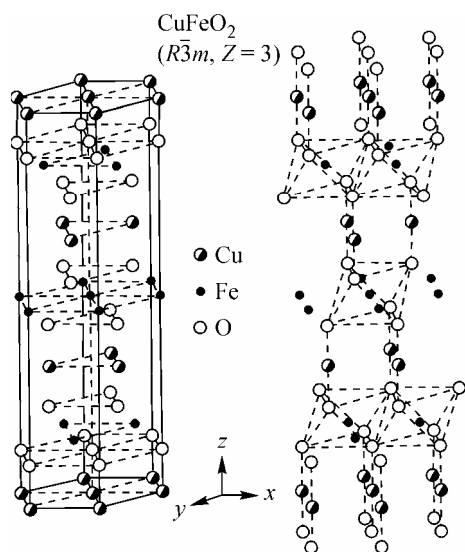


Рис. 1. Структура CuFeO₂

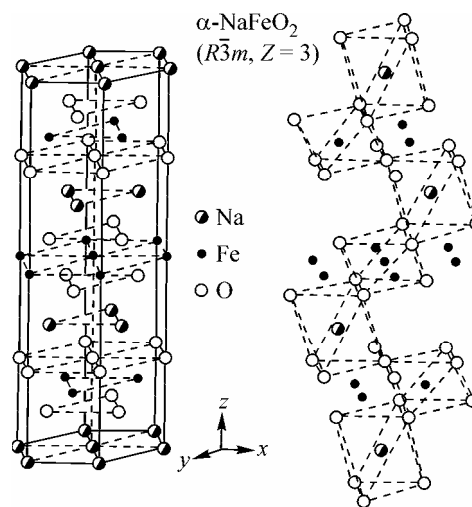


Рис. 2. Структура α -NaFeO₂

Такие фазы известны у LiGaO_2 [12] и AgAlO_2 [13]. На такие переходы способны кристаллы, в которых трехвалентные катионы имеют относительно малые размеры.

Если трехвалентный катион крупный ($(R_A/R_B) > 1,62$), например, редкоземельный, то высокотемпературная фаза может быть гексагональной типа $\beta\text{-RbScO}_2$ (R_A, R_B — ионные радиусы атомов А и В по системе Шеннона [14]). Низкотемпературная модификация в RbScO_2 ромбоэдрическая типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$. В структуре $\beta\text{-RbScO}_2$ координационное число рубидия 6 — тригональная призма, KЧ_{Sc} 6 — октаэдр. При $(R_A/R_B) = 1,13\text{—}1,17$ структура $\alpha\text{-NaFeO}_2$ является высокотемпературной фазой. А в низкотемпературных фазах реализуются кубические структуры типа NaCl со статистическим расположением катионов.

В LiTiO_2 ($(R_A/R_B) = 0,86$) кубическая структура типа NaCl является высокотемпературной фазой выше 640°C . При $(640\text{—}570)^\circ\text{C}$ кристаллическая решетка тетрагональная ($I4_1/amd$), при $(570\text{—}480)^\circ\text{C}$ — ромбоэдрическая [1].

Большинство структурных фазовых переходов присуще прафазам типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$. В соединениях типа делафоссита (CuFeO_2) примеров низкотемпературных фаз нам обнаружить не удалось, а при повышении температуры они могут стать гексагональными типа $\delta\text{-AgFeO}_2$.

В составах ABX_2 с крупными катионами, имеющими структуры типа NaCl со статистическим распределением их, выше $300\text{—}400^\circ\text{C}$ происходят фазовые переходы в структурный тип $\alpha\text{-NaFeO}_2$ с понижением симметрии, но с упорядочением атомов [1].

ПРОГНОЗ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{A}^+\text{V}^{3+}\text{O}_2$

В табл. 2 приведены результаты прогноза структур семейства делафоссита (жирный шрифт). В строках представлены одновалентные катионы, в столбцах — трехвалентные. Ячейки на пересечении строк и столбцов соответствуют химическим составам известных или предполагаемых соединений. Все катионы разбиты на группы в зависимости от химических свойств и типов электронных оболочек. В пределах каждой группы катионы расположены по величине. При составлении прогноза учитывалась величина соотношения радиусов катионов (R_A/R_B) и наличие известных "соседних" структур.

В обоснование прогноза соединений Tl^+VO_2 можно сказать следующее. Такие соединения возможны по геометрическим условиям, так как радиус одновалентного таллия сравним с радиусом рубидия. А с рубидием известны структуры типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Синтезировано соединение $\text{Tl}_3^+\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$ в атмосфере инертного газа при 450°C . Наличие такого соединения подтверждено кристаллизацией в системе $\text{Tl}_2\text{O}\text{—}\text{Tl}_2\text{O}_3\text{—}\text{H}_2\text{O}$ при 25°C [1]. Значит, есть надежда на получение соединений с одновалентным таллием в сочетании с другими полуторными окислами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты анализа показывают, что соединений с делафосситоподобными структурами можно синтезировать около сотни. Но новых делафосситоподобных соединений будет синтезировано больше "предсказанной сотни". Например, в составах с одновалентными палладием и платиной. В кристаллах с Rb, K и редкоземельными элементами возможны высокотемпературные фазы. Есть ряд кристаллохимических закономерностей, которые можно использовать при целенаправленном поиске и синтезе новых объектов для исследования.

Структуры типа CuFeO_2 известны с $\text{A}^+ = \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Pd}, \text{Pt}$ и, видимо, возможны для $\text{A}^+ = \text{Au}$. Для известных структур этого типа $(R_A/R_B) = 0,45\text{—}1,10$. Величина z/c для аниона в структурах типа CuFeO_2 практически постоянна, определяется суммой радиусов $(R_A + R_X)/c$ и для оксидов не может быть меньше 0,1 и больше 0,12. В соединениях типа CuFeO_2 возможна повышенная электропроводность и теплопроводность, а при увеличении температуры они могут стать гексагональными типа $\delta\text{-AgFeO}_2$.

В кристаллах типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ могут быть фазовые переходы: при $(R_A/R_B) = 1,13\text{—}1,37$ в низкотемпературные фазы типа NaCl , при $(R_A/R_B) > 1,60$ — в высокотемпературные гексагональные типа $\beta\text{-RbScO}_2$ [15].

О к о н ч а н и е т а б л . 2

A ⁺ ↓	B ³⁺ →	Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Dy	Tb	Gd	Eu	Sm	Pm	Nd	Pr	Ce
Cs	ВТФ	<i>h2</i>	<i>h2</i>	<i>h2</i>	<i>h2</i>	<i>h2</i>	<i>h2</i>	<i>h2</i>	<i>h2</i>	<i>h2</i>	<i>h2</i>	<i>h2</i>	<i>h2</i>	<i>h2</i>	<i>h2</i>
	НТФ	<i>rh2, t4</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>
Rb	ВТФ														
	НТФ	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>
K	ВТФ														
	НТФ	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>
Na	ВТФ	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>		<i>t2</i>	<i>t2</i>	<i>t2</i>	<i>t2</i>		<i>t2</i>		
	НТФ	<i>c2</i>	<i>c2</i>	<i>c2</i>	<i>c2, m</i>	<i>c2, m</i>	<i>c2, m</i>	<i>c2</i>	<i>c2</i>	<i>c2</i>	<i>c2</i>	<i>c2</i>	<i>c2</i>	<i>t2</i>	<i>t2</i>
Li	ВТФ														
	НТФ	<i>t2</i>	<i>t2</i>	<i>t2</i>	<i>t2</i>	<i>m, t</i>	<i>t, m</i>	<i>r, m5</i>	<i>r,</i>	<i>t, r, m</i>	<i>r, m5</i>		<i>m5</i>	<i>m5</i>	<i>m?</i>
Tl	НТФ	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>
In	НТФ	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>	<i>rh2</i>
Ag	НТФ	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>
Cu	НТФ	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>

Примечания. ВТФ — высокотемпературная фаза; НТФ — низкотемпературная фаза, или фаза при комнатной температуре.

c2 — тип NaCl
h1 — тип δ -AgFeO₂
h2 — тип β -RbScO₂
rh1 — тип CuFeO₂ (делафоссит)
rh2 — тип α -NaFeO₂
t2 — α -LiFeO₂
r8 — тип β -NaFeO₂
m5 — тип δ -LiSmO₂

Прогноз
структурных
типов среди
новых соединений

Структуры
c — кубические,
h — гексагональные,
rh — ромбоэдрические,
t — тетрагональные,
r — ромбические,
m — моноклинные без уточнения
структурного типа;
? — соединение синтезировано, но
структура его не известна

Из таблицы исключены строки с Hg⁺ и Pb⁺, Au⁺, так как соединений ABX₂ с этими элементами не известно. По этим же соображениям исключены соединения ABX₂ с B³⁺ = N, B, P, As, Bi, Cu, Br, Ag, Au.

Среди сульфидов и селенидов составов ABX₂ соединений с делафосситоподобными структурами известно не очень много. Прогноз новых соединений типа α -NaFeO₂ в этих системах выполнен Н.Н. Киселевой и Е.М. Савицким и опубликован в работах [16, 17].

Работа выполнена в лаборатории кристаллофизики Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН в рамках программы ОФН РАН № 2.5 "Новые материалы и структуры" и Программы Президента РФ по поддержке ведущих научных школ РФ (грант НШ-4137.2006.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Диаграммы* состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 3. — Л.: Наука, 1987.
2. *Киселева Н.Н.* Компьютерное конструирование неорганических соединений, перспективных для применения в электронике, с использованием баз данных и методов искусственного интеллекта: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. — М.: Ин-т металлургии РАН, 2004.
3. *Коллерман Д.Г., Габуда С.П., Журавлев Н.А. и др.* // Журн. структур. химии. — 2007. — **48**, № 3. — С. 507.
4. *Физический энциклопедический словарь.* Т. 1. — М.: Сов. энциклоп., 1960.
5. *Роздин И.А., Шаритов Х.Т., Плоткин С.С. и др.* // Неорган. матер. — 1976. — **12**, № 5. — С. 863.
6. *Шафрановский И.И.* История кристаллографии. XIX век. — Л.: Наука, 1980.
7. *Нараи-Сабо И.* Неорганическая кристаллохимия. — Будапешт: Изд-во АН Венгрии, 1969.
8. *JCPDS — International Centre for Diffraction Data,* 1997. — V. 1.30.

9. ICSD / Retrieve 2.01. by Dr. Michael Berndt. 1990-97. June 14. 1997.
10. Безносиков Б.В., Александров К.С. Кристаллы семейства делафоссита (Кристаллохимия, прогноз новых соединений), Препринт № 843 Ф. – Красноярск: Институт физики СО РАН, 2007. 32 с. (Электронная версия: <http://www.kirensky.ru> (в разделе "препринты"))
11. Prewitt C.T., Shannon R.D., Rogers D.B. // Inorg. Chem. – 1971. – **10**, N 4. – P. 719.
12. Marezio M. // Acta Crystallogr. – 1965. – **19**, N 3. – P. 481.
13. Li J., Sleight A.W. // J. Solid State Chem. – 2004. – **177**, N 3. – P. 889.
14. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. – 1976. – **A32**, N 5. – P. 751.
15. Hoppe R., Sabrowsky H. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1968. – **357**. – S. 202.
16. Прогнозирование в материаловедении с применением ЭВМ / Е.М. Савицкий, В.Б. Грибуля, Н.Н. Киселева и др. – М.: Наука. 1990.
17. Киселева Н.Н. Компьютерное конструирование неорганических соединений. – М.: Наука, 2005.