

УДК 548.3

ПРОГНОЗ СОЕДИНЕНИЙ, РОДСТВЕННЫХ $\text{InFeZn}_2\text{O}_5$

© 2008 Б.В. Безносиков, К.С. Александров*

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

Статья поступила 8 мая 2007 г.

Приводятся результаты кристаллохимического анализа гексагональных слоистых структур, родственных $\text{InFeZn}_2\text{O}_5$, с пространственной группой $P6_3/mmc$, которые показывают, что можно синтезировать более 250 новых соединений. Есть вероятность синтеза многослойных соединений с другими составами.

Ключевые слова: кристалл, гексагональные слоистые структуры, прогноз соединений.

ВВЕДЕНИЕ

Синтезированы многочисленные окисные соединения с общей формулой $(\text{AVO}_3)_n(\text{MO})_m$, где А, В — трехвалентные металлы; М — двухвалентный металл; n и m — целые числа [1]. В ряде работ [2, 3] описан синтез и определены структуры соединений с $n = 1 \div 4$ и $m = 1 \div 19$. Характерной особенностью этих соединений является систематическое чередование двух пространственных групп: $R\bar{3}m$, когда оба коэффициента n и m нечетные, и $P6_3/mmc$, когда один из них четный. Кроме того, в соединениях, содержащих парамагнитные ионы железа, обнаружены характерные магнитные свойства, которые связаны как с расположением ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в треугольных плоских сетках, так и с интенсивным перебросом электронов между этими валентными состояниями. Некоторые из соединений, например ErFe_2O_4 [4, 5], в зависимости от стехиометрии по кислороду имеют структурные переходы в низкосимметричные фазы, и предполагается, что они являются полярными.

В этих соединениях широко представлен структурный тип $\text{InFeZn}_2\text{O}_5$ ($P6_3/mmc$, $Z = 2$). Известны подобные соединения и других составов, где индий заменен на Lu, Yb, Tm, Ho, Er, Y, железо — на Mn, Ga, Al, цинк — на Co, Fe, Mn, Cu, Mg [2, 3, 6].

Синтезированы соединения $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m = 1 \div 19$) [2, 3, 6], образование которых можно представить по реакции $\text{InFeO}_3 + m \cdot \text{ZnO} = \text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$. Слоистость в структурах выражена нечетко. Наложение слоев по принципу плотного соприкосновения иногда возможно не одним, а двумя или большим числом способов, очень мало отличающихся по энергии, и поэтому нередко возникают различные модификации таких структур. Данный пример не исключение.

Образование соединений, содержащих несколько слоев двухвалентных металлов, можно представить по реакции $\text{ABX}_3 + m \cdot \text{MX} = \text{ABM}_m\text{X}_{m+3}$. В нашем конкретном случае $\text{InFeO}_3 + 2\text{ZnO} = \text{InFeZn}_2\text{O}_5$. На этом примере легче увидеть некоторые закономерности. Исходные компоненты имеют структуры:

Соединение	Пространственная группа	Z	a, Å	c, Å	Литература
InFeO_3	$P6_3/mmc$	2	3,334	12,202	[7]
ZnO	$P6_3mc$	2	3,25	5,206	[6, 8]

(Z — число формульных единиц в элементарной ячейке структуры).

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

ZnO имеет структуру типа ZnS — вюртцита, в которой все положения, занятые атомами каждого элемента, составляют одну правильную систему точек. Обе системы, занятые атомами цинка и серы, эквивалентны между собой, так же как и в случае структур типов NaCl, CsCl и др. Этот структурный тип часто называют структурным типом ZnO [8]. Для вюртцита характерны пьезоэлектрические свойства. Модификация вюртцита имеет несколько разновидностей, которые различаются порядком следования слоев в направлении, перпендикулярном главной кристаллографической оси c . Простейшая разновидность — сам вюртцит — двухслойный гексагональный; кроме того, есть четырех- и шестислойные гексагональные разновидности, а также трех- и пятнадцатислойные ромбоэдрические [9].

ПРОГНОЗ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Структуры $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ можно рассматривать как системы прорастания двух структурных типов: InFeO_3 и ZnO (тип вюртцита).

Некоторые закономерности в образовании структур можно видеть на примере строения исходных компонентов. Все соединения с индием имеют значения параметров элементарных ячеек a от 3,321 Å (InFeZnO_4) до 3,263 Å ($\text{InFeZn}_{19}\text{O}_{22}$), т.е. не выходят за пределы соответствующих величин в исходных структурах. А это значит, что срастание исходных ячеек происходит в базисных плоскостях $a-b$. Кроме того, величина параметра элементарной ячейки вдоль главной оси u соединений $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ равна сумме параметров c исходных компонентов с учетом их молярного содержания в элементарной ячейке.

Так, для $\text{InFeOZn}_{19}\text{O}_{22}$, содержащего 19 слоев ZnO, рассчитанный параметр $c = (c_{\text{InFeO}_3} + mc_{\text{ZnO}}) \times (z/2) = (12,202 + 5,206 \times 19) \times 1,5 = 166,67$ Å, при экспериментальном значении его 166,5 Å. Разница составляет +0,1 %. Итак, срастание исходных компонентов типов InFeO_3 и ZnO происходит целыми элементарными ячейками. Этим и можно объяснить образование слоистых гексагональных структур как с несколькими слоями InFeO_3 при одном слое ZnO , так и со многими слоями ZnO при одном слое InFeO_3 .

С упаковочной точки зрения, в этой системе могут быть синтезированы слоистые структуры с любым числом слоев в пределах одной элементарной ячейки. А поскольку ограничения на число слоев нет, там, где получены однослойные структуры, вероятны и многослойные.

Ранее был выполнен анализ и прогноз соединений типов YbFe_2O_4 и $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ [10, 11], который показал, что новых кристаллов можно синтезировать более 220.

Представленные выше составы содержат в качестве исходных компонентов соединения ABX_3 , по строению подобные перовскиту, но имеющие гексагональные или искаженные перовскитоподобные структуры. В составах с большим m содержится много ZnO, и в этом нет ничего удивительного, так как структура типа вюртцита способна образовывать политипы [9]. В других составах (без цинка) компонент (MO) имеет структуру типа NaCl. Способность этого структурного типа образовывать промежуточные блоки доказана результатами синтеза многочисленных перовскитоподобных слоистых соединений [12, 13].

Если в перовскитоподобных слоистых структурах пакеты и блоки легко различимы на рисунках структур, то в случаях с гексагональными и ромбоэдрическими структурами этого не видно. Можно в строении рассмотреть элементы исходных фаз, но границы срастания исходных ячеек пока выявить не удалось.

В строении рассматриваемых структур есть оригинальность и общие закономерности. Катион А имеет октаэдрическое анионное окружение ($K\text{Ч}_A = 6$). Остальные катионы имеют пятикратное окружение — тригональная бипирамида (можно считать, что это унаследовано от прототипа InFeO_3).

Все структуры состоят из полиэдров AX_6 и BX_5 , сочлененных между собой в разных комбинациях. Исходя из величин ионных радиусов по Шеннону [14], на образование пятикратной координации должны быть способны (в основном) катионы $\text{B}^{3+} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ga}, \text{Al}$, с этими атомами и известны синтезированные соединения. Из B^{2+} вероятны $\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Mg}$. $K\text{Ч} 6$ могут иметь $\text{Y}, \text{Sc}, \text{Ta}$ и многие редкоземельные элементы.

Т а б л и ц а 1

Прогноз соединений типа $\text{InFeZn}_2\text{O}_5$ в составах ABC_2O_5 ($\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{C}_2^{2+}\text{O}_5^{2-}$)

$\text{B}^{3+} \rightarrow$	Ga						Fe						Al					
$\text{C}^{2+} \rightarrow$	Co	Fe	Mn	Cu	Zn	Mg	Co	Fe	Mn	Cu	Zn	Mg	Co	Fe	Mn	Cu	Zn	Mg
$\text{A}^{3+} \downarrow$																		
La																		
Y			▲								▲						▲	
Sc						▲						▲						▲
Tl																		
In			▲			▲					▲			▲			▲	▲
Ce																		
Pr																		
Nd																		
Pm																		
Sm																		
Eu																		
Gd																		
Tb																		
Dy																		
Ho			▲															
Er			▲															
Tm			▲			▲												
Yb			▲			▲					▲							
Lu			▲			▲					▲							

▲ — соединения известны, □ — область, в которой возможно образование новых соединений.

Предполагаемые области образования структур типа $\text{InFeZn}_2\text{O}_5$ представлены в табл. 1 и 2. В строках расположены катионы, образующие октаэдры, в столбцах — образующие тригональные бипирамиды. На пересечении строки и столбца — состав известного или прогнозируемого соединения. Границы областей проведены, в первую очередь, с учетом составов известных соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная публикация вызвана желанием сделать прогноз новых соединений, родственных структуре $\text{InFeZn}_2\text{O}_5$. Из табл. 1 и 2 видно, что можно синтезировать более 250 новых соединений. Но число вероятных соединений значительно больше. В средней части табл. 1 и 2 расположены элементы Ce–Dy. Их радиусы больше радиуса катиона Ho^{3+} , для которого известна структура $\text{HoGaMn}_2\text{O}_5$, всего на 0,1 Å. Есть вероятность синтеза новых многослойных соединений. Поскольку ZnO склонен к образованию политипов, то в составах $\text{ABO}_3(\text{ZnO})_m$ возможно образование новых слоистых структур.

Прогноз соединений типа $\text{InFeZn}_2\text{O}_5$ в составах ABCZnO_5

$\text{B}^{3+} \rightarrow$	Ga					Fe					Al				
$\text{C}^{2+} \rightarrow$	Co	Fe	Mn	Cu	Mg	Co	Fe	Mn	Cu	Mg	Co	Fe	Mn	Cu	Mg
$\text{A}^{3+} \downarrow$															
La															
Y															
Sc	▲				▲						▲				▲
Tl															
In	▲				▲	▲	▲			▲	▲				▲
Ce															
Pr															
Nd															
Pm															
Sm															
Eu															
Gd															
Tb															
Dy															
Ho															
Er															
Tm					▲					▲					▲
Yb					▲					▲					▲
Lu					▲					▲					▲

Физические свойства этих кристаллов еще мало изучены. Нам известно всего несколько работ [4, 5, 15—17]. В этих структурах реализуется сочетание катионов B^{3+} и B^{2+} в анионных полиэдрах. Может быть, эта особенность строения поможет выявить какие-то оригинальные физические свойства. Среди прогнозируемых составов могут быть синтезированы новые лазерные кристаллы. Структуры таких кристаллов имеют большие расстояния между позициями А—А, большие объемы элементарных ячеек, и в них может входить редкоземельный активатор.

Работа выполнена в лаборатории кристаллофизики Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, в рамках программы ОФН РАН № 2.5 и Программы президента РФ по поддержке ведущих научных школ РФ (грант НШ 4137-2006.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Безноси́ков Б.В., Алекса́ндров К.С. Кристаллы, родственные $\text{InFeZn}_2\text{O}_5$. – Препринт № 839Ф, Красноярск, Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 2007, 24 с. <http://www.kirensky.ru> (раздел "препринты").
2. Kimizuka N., Monri T. // J. Solid State Chem. – 1989. – **78**. – P. 98 – 107.
3. Kimizuka N., Monri T., Nakamura M. // Ibid. – **81**. – P. 70 – 77.
4. Ikeda N., Kohn K., Kito H. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1994. – **63**, N 12. – P. 4556 – 4564.
5. Ikeda N., Kohn K., Kito H. et al. // Ibid. – 1995. – **64**, N 4. – P. 1371 – 1377.
6. JCPDS – International Centre for Diffraction Data, 1997. – V. **1.30**.

7. *Nodari I., Alebougeh A., Brice J.F et al.* // Mater. Res. Bull. – 1988. – **23**, N 7. – P. 1039 – 1044.
8. *Бокий Г.Б.* Введение в кристаллохимию. – М.: Изд-во МГУ, 1954.
9. *Нараи Сабо И.* Неорганическая кристаллохимия. – Будапешт: Изд-во АН Венгрии, 1969.
10. *Безносиков Б.В., Александров К.С.* Кристаллы типов YbFe_2O_4 и $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$. – Красноярск. Препринт № 834Ф. Ин-т физики СО РАН, 2006.
11. *Безносиков Б.В., Александров К.С.* // Перспективные материалы. – 2007. – № 1. – С. 46 – 49.
12. *Александров К.С., Безносиков Б.В.* Перовскитоподобные кристаллы. – Новосибирск: Наука, 1997.
13. *Александров К.С., Безносиков Б.В.* Перовскиты. Настоящее и будущее (Многообразие прафаз, фазовые превращения, возможности синтеза новых соединений). – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
14. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. – 1976. – **A32**, N 5. – P. 751 – 767.
15. *Ikeda N., Kohn K., Myouda N. et al.* // J. Phys. Soc. Jpn. – 2000. – **69**, N 5. – P. 1526 – 1532.
16. *Sunaga T., Tanaka M., Sakai N., Tsunoda Y.* // Ibid. – 2001. – **70**, N 12. – P. 3713 – 3718.
17. *Ikeda M., Ohsumi H., Ohwads K. et al.* // Nature Lett. – 2005. – **436/25**. – P. 1136 – 1138.