

Кристаллохимия и прогноз новых соединений типов YbFe_2O_4 и $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$

Б.В.Безносиков, К.С.Александров

Проведен кристаллохимический анализ структур типа YbFe_2O_4 и $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ с пространственными группами $R\bar{3}m$ и $P6_3/mmc$, соответственно. Результаты прогноза показывают, что возможно синтезировать более 220 новых соединений. Есть вероятность синтеза многослойных структур типа $\text{Yb}_3\text{Fe}_4\text{O}_{10}$ и $\text{Yb}_4\text{Fe}_5\text{O}_{13}$ и в других составах.

Введение

Кристаллы типа YbFe_2O_4 являются частным вариантом химических соединений состава ABCX_4 , где А, В, С — катионы, X — анион. Известны свыше 1200 соединений ABCX_4 , которые кристаллизуются в более чем в 170 структурных типов. В большинстве соединений катионы А, В, С различаются величиной и имеют следующее соотношения радиусов: $R_A \geq R_B \geq R_C$. Координационные числа (КЧ) катионов меняются подобным же образом $\text{КЧ}_A \geq \text{КЧ}_B \geq \text{КЧ}_C$. Если позиции А и В заняты химическим элементом одного сорта, формула ABCX_4 принимает вид A_2BX_4 , если В = С, то, соответственно, — AB_2X_4 .

В табл.1 приведены четыре соединения, родственные по строению и составу, с общей химической формулой $\text{A}_n^{3+}\text{B}_n^{3+}\text{V}^{2+}\text{O}_{3n+1}^{2-}$, где верхними индексами обозначены валентности ионов. При нечётных значениях n пространственная группа структур

ромбоэдрическая, типа $R\bar{3}m$, а при чётных — гексагональная, $P6_3/mmc$.

В рассматриваемых структурах анионные полиэдры, в которых находятся катионы, образуют слои, перпендикулярно главной оси элементарной ячейки. В составах соединений содержатся двух- (Со, Fe, Mn, Cu, Zn, Mg) и трёхвалентные металлы (Fe, Ga, Al), расположенные упорядоченно в соседних слоях полиэдров.

Анализ структур

YbFe_2O_4 имеет ромбоэдрическую кристаллическую решетку $R\bar{3}m$, $Z=1$ (3) (рис.1), в гексагональной установке $a=3,455$, $c=25,054$ Å, $Z=3$ [2]. Процесс образования этого соединения можно представить по схеме $\text{Yb}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3^{2-} + \text{Fe}^{2+}\text{O}_2^{2-} = \text{Yb}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{O}_4^{2-} = \text{YbFe}_2\text{O}_4$.

В структуре типа YbFe_2O_4 координация железа уменьшилась с октаэдрической в YbFeO_3 до пятикратной в тригональной бипирамиде. Yb имеет координационное число 6 и представляет октаэдр с анионами, раздвинутыми в плоскости $x-y$. Ориентировка октаэдров в структуре гексагонального типа — треугольные грани перпендикулярны главной оси.

Кристаллы типа $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ (рис.2) имеют строение, подобное структуре типа YbFe_2O_4 . Элементарную ячейку также можно представить чередованием слоёв, состоящих из октаэдров YbO_6 и тригональных бипирамид FeO_5 , где бипирамиды с Fe^{2+} расположены одиночными слоями, а катионы Fe^{3+} находятся в двоянных бипирамидах.

Таблица 1

Структурные типы соединений $\text{A}_n^{3+}\text{B}_n^{3+}\text{V}^{2+}\text{O}_{3n+1}^{2-}$

Состав	n	Пространственная группа	a , Å	c , Å	Z	Литература
YbFe_2O_4	1	$R\bar{3}m$	3,455	25,054	3	[2]
$\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$	2	$P6_3/mmc$	3,470	28,45	2	[3]
$\text{Yb}_3\text{Fe}_4\text{O}_{10}$	3	$R\bar{3}m$	3,490	60,79	3	[4, 5, 6]
$\text{Yb}_4\text{Fe}_5\text{O}_{13}$	4	$P6_3/mmc$	3,503	53,03	2	[4, 5, 6]

Z — число формульных единиц в составе элементарной ячейки, n — число октаэдрических слоёв в элементарной ячейке.

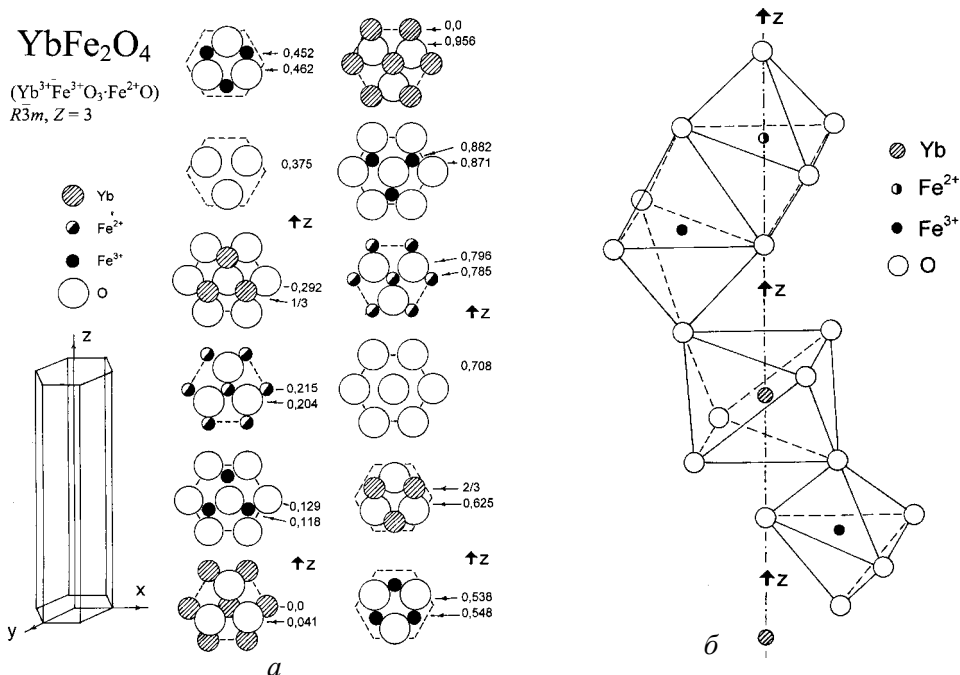


Рис. 1 Структура YbFe_2O_4 в послойном представлении (а), и её фрагмент (б).

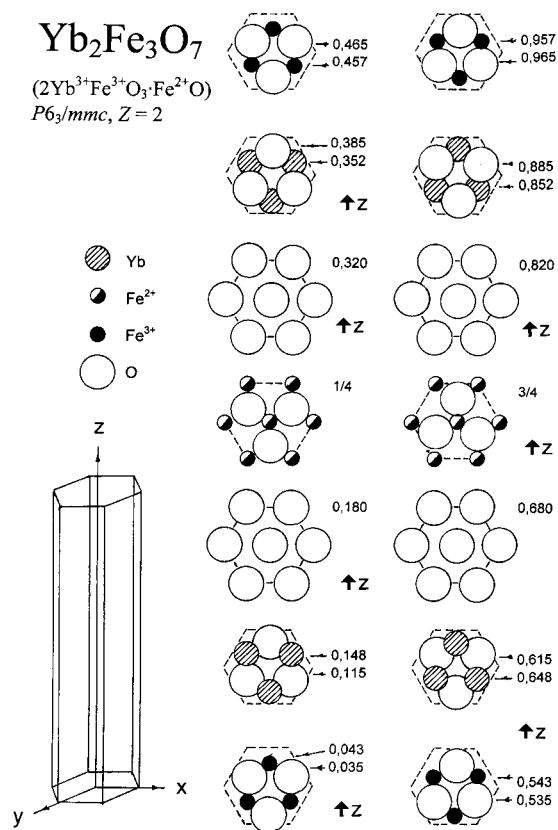


Рис. 2. Структура типа $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ в послойном изображении.

На рис. 1 и 2 (при послойном изображении структур) размеры ионов примерно соответствуют значениям ионных радиусов по Шеннону [7]. На основании рис. 1 и 2 можно сделать вывод, что анионы в этих структурах в плоскости $x - y$ не соприкасаются, как в структуре типа NaCl, а соприкасаются только с катионами. Параметр элементарной ячейки в плоскости $x - y$, в основном, определяется размерами катиона B^{2+} .

В бипирамиде катион B^{3+} немного смещён из плоскости анионного треугольника вдоль оси z . Для YbFe_2O_4 это смещение составляет 0,28 Å и начинается образование тетраэдра. В $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ это смещение равно 0,228 Å. Двухвалентный катион в этой структуре находится точно в плоскости треугольника. В бипирамиде координация с пятикратной легко может смениться на тетраэдрическую.

Структурный тип $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ реализуется по схеме: $2\text{YbFeO}_3 + \text{FeO} = \text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$. Увеличивая в составах молярную долю исходного ABX_3 можно получить и более сложные структуры с $n > 2$.

Прогноз новых соединений

Метод анализа структур использовался ранее [8,9]. Рассматриваемые структуры образуются, если исходное соединение $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ имеет искажённую перовскитоподобную структуру типа GdFeO_3 (*Pbnm*, $Z=4$), а компонент $\text{B}^{2+}\text{O}^{2-}$ — типа NaCl. Первые

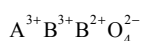
структуры реализуются для большинства редкоземельных элементов, а оксиды двухвалентных металлов имеют решётки типа NaCl. Проблема получения нужной структуры заключается во взаимном согласовании размеров катионов.

Образование структур типа YbFe_2O_4 и $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ наиболее вероятно в оксидных системах. При образовании таких структур у всех катионов понижается координационное число, по сравнению с исходными составами. Исходя из величин ионных радиусов по Шеннону [7], были выбраны катионы $\text{B}^{3+} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ga}, \text{Al}$, что подтверждается известными синтезированными соединениями (табл.2, 3). Из B^{2+} вероятны Ni, Co, Fe, Mn, Cu, Mg. Координационное число 6 могут иметь все редкоземельные элементы: La, Y, Sc, Tl. По геометрическим параметрам подходят

Таблица 2

Прогноз соединений со структурой типа YbFe_2O_4

$A^{3+} \downarrow$	$B^{3+} \rightarrow$	Fe						Mn						
	$R_A \downarrow (\text{Å})$	Co	Fe	Mn	Cu	Zn	Mg	Co	Fe	Mn	Cu	Zn	Mg	
La	1,032													
Y	0,900		◆	◆		◆								
Sc	0,745													
Tl	0,885													
In	0,80		◆	◆	◆	◆								
Ce	1,01													
Pr	0,99													
Nd	0,983													
Pm	0,97													
Sm	0,958													
Eu	0,947													
Gd	0,938													
Tb	0,923													
Dy	0,912													
Ho	0,901													
Er	0,890		◆	◆		◆	◆							
Tm	0,880		◆	◆	◆	◆	◆							
Yb	0,868		◆	◆	◆	◆	◆							
Lu	0,861		◆	◆	◆	◆	◆							



$A^{3+} \downarrow$	$B^{3+} \rightarrow$	Ga						Al						
	$R_A \downarrow (\text{Å})$	Co	Fe	Mn	Cu	Zn	Mg	Co	Fe	Mn	Cu	Zn	Mg	
La	1,032													
Y	0,900			◆										
Sc	0,745					◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆
Tl	0,885													
In	0,80		◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆
Ce	1,01													
Pr	0,99													
Nd	0,983													
Pm	0,97													
Sm	0,958													
Eu	0,947													
Gd	0,938													
Tb	0,923													
Dy	0,912													
Ho	0,901													
Er	0,890													
Tm	0,880		◆	◆	◆	◆	◆							
Yb	0,868		◆	◆	◆	◆	◆							
Lu	0,861		◆	◆	◆	◆	◆							

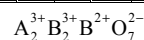
◆ Соединения известны

□ Составы, в которых возможно образование новых соединений

Таблица 3

Прогноз соединений со структурой типа $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$

$A^{3+} \downarrow$	$B^{3+} \rightarrow$	Fe						Ga						
	$R_A \downarrow (\text{Å})$	Co	Fe	Mn	Cu	Zn	Mg	Co	Fe	Mn	Cu	Zn	Mg	
La	1,032													
Y	0,900													
Sc	0,745											▲		
Tl	0,885													
In	0,80				▲							▲	▲	
Ce	1,01													
Pr	0,99													
Nd	0,983													
Pm	0,97													
Sm	0,958													
Eu	0,947													
Gd	0,938													
Tb	0,923													
Dy	0,912													
Ho	0,901													
Er	0,890													
Tm	0,880													
Yb	0,868				▲									
Lu	0,861				▲									



▲ Соединения известны

□ Составы, в которых возможно образование новых соединений

$\text{B}^{3+} = \text{V}, \text{Cr}$, но синтез соединений с их участием может быть сложным, поэтому такие составы не рассматриваются.

В структурах типа YbFe_2O_4 размеры параметров элементарных ячеек не сильно различаются, но с увеличением радиуса катиона A параметр a в гексагональной установке растёт. Границу области образования структур по размеру параметра a можно примерно оценить из упаковки ионов в слое с участием двухвалентного катиона, если считать отсутствие напряженности в связях, $a_{\max} \sim 2(R_{B^{2+}} + R_{O^{2-}}) \cdot \cos 30^\circ$. Для известных структур $a_{\max} \sim 3,6 \text{ Å}$. Это значение максимального параметра соответствует $R_A \sim 0,95 \text{ Å}$, поэтому область существования структур типа YbFe_2O_4 может быть ограничена этой величиной. В связи с этим, наиболее вероятны новые соединения при $R_A \leq 0,9 \text{ Å}$, но возможны и при $R_A = 0,90 - 0,95 \text{ Å}$. Набор прогнозируемых соединений с участием Tl^{3+} мы ограничили ферритами, так как с трёхвалентным таллием известно только одно соединение TlFeO_3 с ромбической структурой, а с Mn, Ga, Al их нет. Соединений с трёхвалентным марганцем пока неизвестно, но они вполне возможны (табл.2).

На основе анализа шести известных составов (табл.3) был осуществлен прогноз соединений типа $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ с Fe^{3+} и Ga^{3+} .

Тот факт, что многослойных структур синтезировано меньше, чем однослойных, не говорит о

том, что геометрическая область их существования будет уже. Опыт прогноза слоистых фаз Руддлесдена-Поппера [9] показал, что синтез многослойных слоистых перовскитоподобных структур вероятнее в тех составах, где уже получены их однослойные представители. В этих системах взаимные размеры анионных полиэдров наиболее согласованы между собой. Хочется надеяться, что эта закономерность проявится и в рассматриваемых системах.

Заключение

Из таблиц 2 и 3 следует, что можно синтезировать более 130 новых соединений типа YbFe_2O_4 и около 90 соединений типа $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$. На самом деле число вероятных новых соединений значительно больше. В средней части табл. 2 и 3 расположены элементы от Ce до Dy и La. Их радиусы всего на 0,1 Å больше радиуса катиона Ho^{3+} , для которого известна структура типа YbFe_2O_4 . Таким образом, по-видимому, можно синтезировать гораздо больше соединений данного типа, в том числе новых кристаллов с числом октаэдрических слоёв в пределах одной элементарной ячейки больше четырёх.

Кроме особых магнитных свойств кристаллов рассмотренных составов [11, 12, 13], возможно получение и новых лазерных кристаллов, например систем YGaMgO_4 , YAlMgO_4 и их многослойных аналогов. Структуры таких кристаллов имеют большие расстояния между позициями А–А, большие объёмы элементарных ячеек. В них может входить редкоземельный активатор, например, неодим и, если потребуется, сенсibilизатор в виде трёхвалентного металла меньшего радиуса.

Подробнее рассматриваемый материал опубликован в виде препринта [1].

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

Литература

1. Безносиков Б.В., Александров К.С. Кристаллы типов YbFe_2O_4 и $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$, Препринт № 834 Ф, Красноярск, Институт физики СО РАН, 2006, 24 с. <http://www.kirensky.ru> (раздел “препринты”).
2. Kato K., Kawada L., Kimizuka N., Katzura T. Die Kristallstruktur von YbFe_2O_4 . Z. Kristallogr., 1975, Bd.141, № 3/4, s.314–320.
3. Malaman B., Evrard O., Tannieres N. Structure crystalline de phase $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$. Acta Cryst., 1976, v.B32, no.3, p. 749 – 752.
4. Kimizuka N., Monri T. Nakamura M. Compounds which have $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ -type structures ($m = \text{integer}$). J. Solid State Chem., 1989, v. 81, p. 70 – 77.
5. Kimizuka N., Kato K., Shindo I., Kawada I. New compounds of $\text{Yb}_3\text{Fe}_4\text{O}_{10}$ and $\text{Yb}_4\text{Fe}_5\text{O}_{13}$. Acta Cryst., 1976, v. B32, no.5, p. 1620 – 1621.
6. Matsui Y., Kato K., Kimizuka N., Horiuchi S. Structure image of $\text{Yb}_3\text{Fe}_4\text{O}_{10}$ by a 1 MV high-resolution electron microscope. Acta Cryst., 1976, v. B35, no. 5, p.561 – 564.
7. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Cryst. 1976. v. A32, no.5, p. 751 – 767.
8. Безносиков Б.В., Александров К.С. Перовскитоподобные кристаллы ряда Руддлесдена-Поппера. Кристаллография. 2000. т. 45, № 5, с. 864 – 870.
9. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее (Многообразие прафаз, фазовые превращения, возможности синтеза новых соединений) – Новосибирск: Издательство СО РАН. 2004. 231 с.
10. Kimizuka N., Monri T. Structural classification of $\text{RAO}_2(\text{MO})_n$ compounds ($R = \text{Sc, In, Y, or lanthanides}$; $A = \text{Fe(III), Ga, Cr, or Al}$; $M = \text{divalent cation}$; $n = 1 - 11$). J. Solid State Chem. 1989. v. 78. p. 98 – 107.
11. Ikeda N., Kohn K., Kito H., Akimitsu J., Siratori K. Anisotropy of dielectric dispersion in ErFe_2O_4 single crystal. J. Phys. Soc. Japan, 1995, v.64, no.4, p.1371 – 1377.
12. Ikeda N., Kohn K., Myouda N., Takahashi E., Kitoh H., Takekawa S. Change frustration and dielectric dispersion in LuFe_2O_4 . J. Phys. Soc. Japan, 2000, v. 69, no. 5, p. 1526 – 1532.
13. Sunaga T., Tanaka M., Sakai N., Tsunoda Y. Mossbauer study on a triangular lattice antiferromagnet LuFeCoO_4 . J. Phys. Soc. Japan, 2001, v.70, no.12, p. 3713 – 3718.

Безносиков Борис Валерьевич — Институт физики СО РАН (Красноярск), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области выращивания кристаллов расплавленными методами, кристаллохимии, прогноза новых кристаллов.

Александров Кирилл Сергеевич — Институт физики СО РАН (Красноярск), доктор физико-математических наук, академик РАН, советник РАН. Специалист в области кристаллофизики, свойств анизотропных сред, фазовых переходов в кристаллах, сегнетоэлектричестве, сегнетоэластиках, кристаллохимии.