

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:  $CuFeO_2$ ,  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  ( $R\bar{3}m$ ,  $Z = 1$ ). 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  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  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:  $CuFeO_2$ ,  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ,  $NaHF_2$ ,  $NaCrS_2$ ,  $CuCrO_2$ ,  $CuLaO_2$  [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  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ,  $NaCrS_2$ .

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 <sub>2</sub>           | ( $R\bar{3}m$ , Z = 3) | $a = 3,0651 \text{ \AA}$ | $c = 17,166 \text{ \AA}$ | [9, 11] |
| $\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub> | ( $R\bar{3}m$ , Z = 3) | $a = 3,022 \text{ \AA}$  | $c = 16,082 \text{ \AA}$ | [9]     |

| Положения атомов |         |   | CuFeO <sub>2</sub> |     |       | $\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub> |     |       | Положения атомов |         |     | CuFeO <sub>2</sub> |     |       | $\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub> |     |       |
|------------------|---------|---|--------------------|-----|-------|------------------------------|-----|-------|------------------|---------|-----|--------------------|-----|-------|------------------------------|-----|-------|
| 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<sup>II</sup>Fe<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>, Na<sup>VI</sup>Fe<sup>VI</sup>O<sub>2</sub> (в верхних индексах координационные числа). На рис. 1 и 2 эти структуры представлены в гексагональной установке. Их и следует считать прототипами в семействе F5<sub>1</sub>.

Итак, все структуры семейства F5<sub>1</sub> 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 F5<sub>1</sub> возможно только в ограниченных составах. Они могут иметь исходные координаты анионов в пределах: для CuFeO<sub>2</sub> z/c = 0,10—0,12; для  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> z/c = 0,22—0,29.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

В кристаллах рассматриваемого семейства известны структурные фазовые переходы. В NaFeO<sub>2</sub> модификация  $\alpha$  является низкотемпературной фазой. В высокотемпературной фазе ( $\beta$ -фаза) NaFeO<sub>2</sub> координация катионов тетраэдрическая. Тетраэдры соединены вершинами.

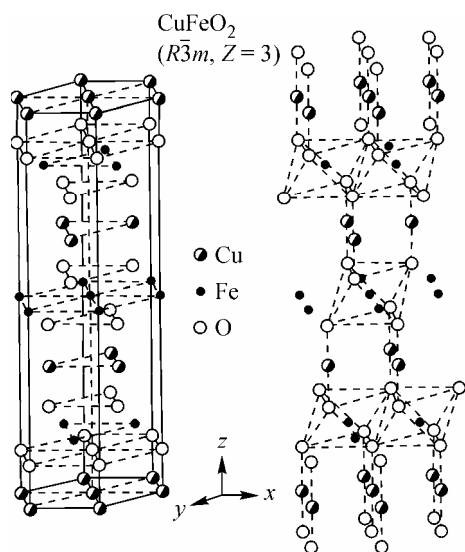


Рис. 1. Структура CuFeO<sub>2</sub>

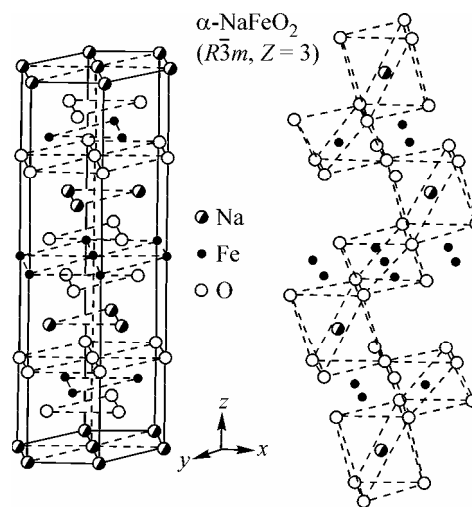


Рис. 2. Структура  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>

Такие фазы известны у  $\text{LiGaO}_2$  [ 12 ] и  $\text{AgAlO}_2$  [ 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  $\text{RbScO}_2$  ромбоэдрическая типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . В структуре  $\beta\text{-RbScO}_2$  координационное число рубидия 6 — тригональная призма,  $\text{KЧ}_{\text{Sc}}$  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  $\text{NaCl}$  со статистическим расположением катионов.

В  $\text{LiTiO}_2$  ( $(R_A/R_B) = 0,86$ ) кубическая структура типа  $\text{NaCl}$  является высокотемпературной фазой выше  $640^\circ\text{C}$ . 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 ( $\text{CuFeO}_2$ ) примеров низкотемпературных фаз нам обнаружить не удалось, а при повышении температуры они могут стать гексагональными типа  $\delta\text{-AgFeO}_2$ .

В составах  $\text{ABX}_2$  с крупными катионами, имеющими структуры типа  $\text{NaCl}$  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  $\text{Tl}^+\text{VO}_2$  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  $450^\circ\text{C}$ . 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  $25^\circ\text{C}$  [ 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  $\text{CuFeO}_2$  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  $\text{CuFeO}_2$  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  $\text{CuFeO}_2$  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  $\text{NaCl}$ , 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 <sup>+</sup> ↓ | B <sup>3+</sup> → | 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>         | <b><i>h2</i></b>  | <i>h2</i>         | <i>h2</i>         | <b><i>h2</i></b>  |
|                  | 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>        | <b><i>rh2</i></b> | <i>rh2</i>        | <i>rh2</i>        | <b><i>rh2</i></b> |
| Rb               | ВТФ               |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                  | НТФ               | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <i>rh2</i>        | <i>rh2</i>        | <i>rh2</i>        | <b><i>rh2</i></b> | <i>rh2</i>        | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> |
| K                | ВТФ               |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                  | НТФ               | <b><i>rh2</i></b> | <i>rh2</i>        | <b><i>rh2</i></b> | <i>rh2</i>        | <i>rh2</i>        | <i>rh2</i>        | <i>rh2</i>        | <i>rh2</i>        | <i>rh2</i>        | <i>rh2</i>        | <b><i>rh2</i></b> | <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>         | <b><i>c2</i></b>  | <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               | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <i>rh2</i>        | <i>rh2</i>        |
| In               | НТФ               | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> | <b><i>rh2</i></b> |
| 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>        | <b><i>rh1</i></b> | <b><i>rh1</i></b> | <b><i>rh1</i></b> | <b><i>rh1</i></b> |
| Cu               | НТФ               | <b><i>rh1</i></b> | <b><i>rh1</i></b> | <b><i>rh1</i></b> | <b><i>rh1</i></b> | <b><i>rh1</i></b> | <b><i>rh1</i></b> | <b><i>rh1</i></b> | <b><i>rh1</i></b> | <i>rh1</i>        | <i>rh1</i>        | <b><i>rh1</i></b> | <i>rh1</i>        | <i>rh1</i>        | <b><i>rh1</i></b> |

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

*c2* — тип NaCl  
*h1* — тип  $\delta$ -AgFeO<sub>2</sub>  
*h2* — тип  $\beta$ -RbScO<sub>2</sub>  
*rh1* — тип CuFeO<sub>2</sub> (делафоссит)  
*rh2* — тип  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>  
*t2* —  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>  
*r8* — тип  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>  
*m5* — тип  $\delta$ -LiSmO<sub>2</sub>

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<sup>+</sup> и Pb<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>, так как соединений ABX<sub>2</sub> с этими элементами не известно. По этим же соображениям исключены соединения ABX<sub>2</sub> с B<sup>3+</sup> = N, B, P, As, Bi, Cu, Br, Ag, Au.

Среди сульфидов и селенидов составов ABX<sub>2</sub> соединений с делафосситоподобными структурами известно не очень много. Прогноз новых соединений типа  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 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.