

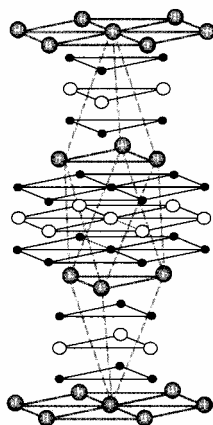
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л.В. КИРЕНСКОГО

П р е п р и н т № 843 Ф

# Кристаллы семейства делафоссита

(Кристаллохимия, прогноз новых соединений)

Б.В. Безносиков  
К.С. Александров



Красноярск  
2007

Приводятся результаты кристаллохимического анализа структур семейства делафоссита в составах  $A^+B^{3+}X_2$ , где А и В – катионы, Х – кислород. Семейство представлено двумя типами одноточечных структур:  $CuFeO_2$  и  $\alpha-NaFeO_2$  ( $R-3m$ ,  $Z = 1$ ). Результаты показывают, что можно синтезировать около сотни новых соединений.

Материал препринта представлен и в электронной версии публикаций Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН на сайте <http://www.kirensky.ru> в разделе «препринты».

### О г л а в л е н и е

	Стр.
1. Введение	3
2. Анализ структур	4
3. Структуры семейства делафоссита	6
4. Фазовые переходы	13
5. Структуры типа $NaCl$ и $BiF_3$	17
6. Прогноз новых соединений	22
7. Заключение	27
8. Список литературы	28

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

## Список обозначений:

$ABX_2$ , A, B, X – атомы, ионы.

$a$ ,  $b$ ,  $c$  – параметры элементарных ячеек.

$x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$  – координаты атомов в структуре по отношению к параметрам элементарной ячейки.

$R_A$ ,  $R_B$ ,  $R_X$  – радиусы ионов A, B, X по системе Шеннона [1].

$Z$  – число формульных единиц в элементарной ячейке структуры.

КЧ – координационное число.

Сингонии:  $c$  – кубическая,  $h$  – гексагональная,  $rh$  – ромбоэдрическая,  $t$  – тетрагональная,  $r$  – ромбическая,  $m$  – моноклинная.

ВТФ – высокотемпературная фаза. НТФ – низкотемпературная фаза. СрТФ – среднетемпературная фаза. ФВД – фаза высокого давления.

## 1. Введение

Первый прогноз оксидов в составах  $ABO_2$  (A и B – катионы, O – кислород) был опубликован Н.Н. Киселёвой и Е.М. Савицким тридцать лет назад в 1977 г. [2], который показал, что практически во всех составах  $A^+B^{3+}O_2$  вероятно образование химических соединений. Этот прогноз и все последующие [3 – 5] авторами выполнены с применением ЭВМ и методов искусственного интеллекта.

Наши «прогнозные работы» начинались в это же время. Мы занимались галоидными перовскитами  $ABX_3$  (A, B – катионы, X = F, Cl, Br, I) [6, 7].

Если первые исследователи применяли ЭВМ и методы искусственного интеллекта, то мы удовлетворяли своё желание растить новые монокристаллы, опережая спрос на них. А для получения достоверных результатов в прогнозах старались «не врать», используя многолетний опыт по синтезу и выращиванию их, и закономерности классической кристаллохимии.

За прошедшие 30 лет результаты реальной оправдываемости прогнозов показали, что наш естественный интеллект оказался не хуже искусственного. Сейчас можно найти недостатки в результатах ранних работ. Но стоит ли этим заниматься? Без первых работ не было бы последующих. Анализ рассмотренных систем [8 – 13] показывает, что количество известных октаэдрических и тетраэдрических кристаллов можно увеличить, по меньшей мере, в семь раз.

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

Какими интересными и полезными физическими свойствами могут обладать кристаллы составов  $ABX_2$ ? Об этом есть некоторые сведения.

В  $PdCoO_2$ . ( $Pd^{1+}$ ,  $Co^{3+}$ ) межатомное взаимодействие Pd-Pd обуславливает очень высокую его электропроводность, сопоставимую с проводимостью меди [19].

В  $PtCoO_2$  – такая же электропроводность, как у меди.

Кристаллы  $ABX_2$  со структурой типа  $\alpha$ - $NaFeO_2$  перспективны как полупроводники [14].

Кобальтит лития ( $Li_xCoO_2$ ) может быть эффективным катодным материалом для химических источников тока [15].

В составах  $ABX_2$  известны Гейслеровы сплавы. [14].

Это ферромагнитные сплавы из неферромагнитных элементов. Ферромагнетизм был обнаружен у сплавов в системах: Mn-Cu-Sn; Mn-Cu-Al; Mn-Ag-Al; Mn-Sb; Mn-As; Mn-Bi; Mn-B; Mn-P; Cr-Pt; Cr-S; Cr-Te, и др., в которых содержатся переходные элементы Mn или Cr. Это элементы, ближайшие к Fe [16]. Исследование Гейслеровых сплавов. представляет интерес для выяснения природы ферромагнитного состояния.

Прогноз может выявить новые магнитные материалы, новые полупроводники и сверхпроводники.

## 2. Анализ структур

В соединениях  $ABX_2$  нас привлекает, в первую очередь, простота составов. Но в этих простых составах насчитывается более 120 структурных типов и более 530 соединений среди оксидов, сульфидов, селенидов, теллуридов, интерметаллов. В меньшем числе представлены галогениды и фосфида. Желательно бы разобраться в этом обилии структурных типов и найти новые интересные объекты для исследования физических свойств.

В табл. 1 представлены структурные данные для 29 типов структур соединений  $ABX_2$ , которые можно считать основными. Они охватывают 86 % от числа известных представителей. Штриховкой выделены типы, относящиеся к семейству делафоссита или имеющие более 10 представителей.

Таблица 1.

Основные структурные типы соединений  $ABX_2$ 

Обозначения	Тип структуры	Простр. гр.	Z	Колич.
<b>c</b>	<b>Кубические</b>			
c1	CsCl	<i>Pm3m</i>	1/2	8
c2, c3	NaCl, $\beta$ -LiFeO <sub>2</sub>	<i>Fm3m</i>	2	58
c4	BiF <sub>3</sub>	<i>P43m</i>	4	>50
c5	ZnS (сфалерит)	<i>F-43m</i>	2	6
<b>h</b>	<b>Гексагональные</b>			
h1	$\delta$ -AgFeO <sub>2</sub> (BTФ)	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	2	5
h2	$\beta$ -RbScO <sub>2</sub> (BTФ)	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	2	19
<b>rh</b>	<b>Ромбоэдрические</b>			
R5 <sub>1</sub> '	CuFeO <sub>2</sub>	<i>R3m</i>	3	30
R5 <sub>1</sub> ''	$\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub>	<i>R3m</i>	3	>150
rh3	$\beta$ -кварц	<i>P3<sub>1</sub>21</i>	3	3
rh4	AgBiSe <sub>2</sub> ,	<i>P3m1</i>	3	8
<b>t</b>	<b>Тетрагональные</b>			
t1	TlSe	<i>I4/mcm</i>	4	12
t2	$\alpha$ -LiFeO <sub>2</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	4	19
t3	CuFeS <sub>2</sub>	<i>I-42d</i>	4	25
t4	BaNiS <sub>2</sub>	<i>P4/nmm</i>	2	3
t5	$\varepsilon$ -LiEuO <sub>2</sub>	<i>t</i>	2	6
<b>r</b>	<b>Ромбические</b>			
r1	KCuO <sub>2</sub>	<i>Cmcm</i>	4	14
r2	NaNO <sub>2</sub>	<i>Im2m</i>	2	4
r3	AgErSe <sub>2</sub>	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	4	3
r4	ThOCl <sub>2</sub> , UOCl <sub>2</sub>	<i>Pbam</i>	12	3
r5	NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> , AlHO <sub>2</sub>	<i>Pbnm</i>	8; 4	10
r6	CsIBr <sub>2</sub> и др.	<i>Pmnb</i>	4, 2	7
r7	$\beta$ -RbMnO <sub>2</sub>	<i>Pmnm</i>	2	3
r8	$\beta$ -NaFeO <sub>2</sub> , MnSiN <sub>2</sub>	<i>Pna2<sub>1</sub></i>	4	15
<b>m</b>	<b>Моноклинные</b>			
m1	KFeS <sub>2</sub>	<i>C2/c</i>	4	6
m2	LiFeO <sub>2</sub>	<i>C2/c</i>	8	4
m3	TlFeSe <sub>2</sub>	<i>C2/m</i>	4	5
m4	LiFeO <sub>2</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	8	3
m5	$\delta$ -LiSmO <sub>2</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	4	10

### 3. Структуры семейства делафоссита

В составах  $ABX_2$  широко представлено семейство делафосситоподобных структур, рис. 1, а и 1, б (больше 180 соединений).

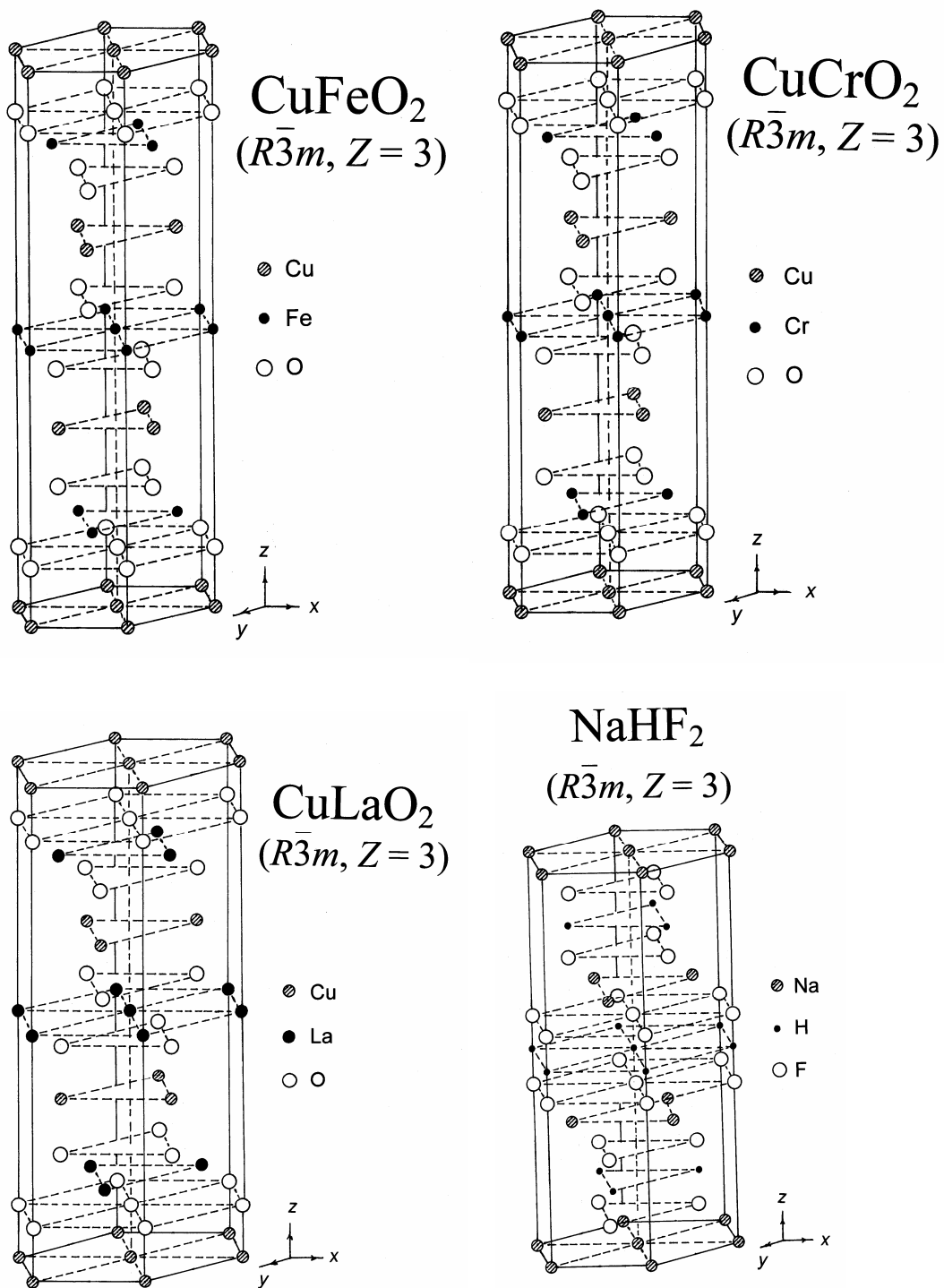


Рис. 1, а. Структуры  $CuFeO_2$ ,  $CuCrO_2$ ,  $CuLaO_2$ ,  $NaHF_2$   
 Это структуры типа делафоссита  $CuFeO_2$   
 Координационная формула  $A^{II}B^VI O_2$ .

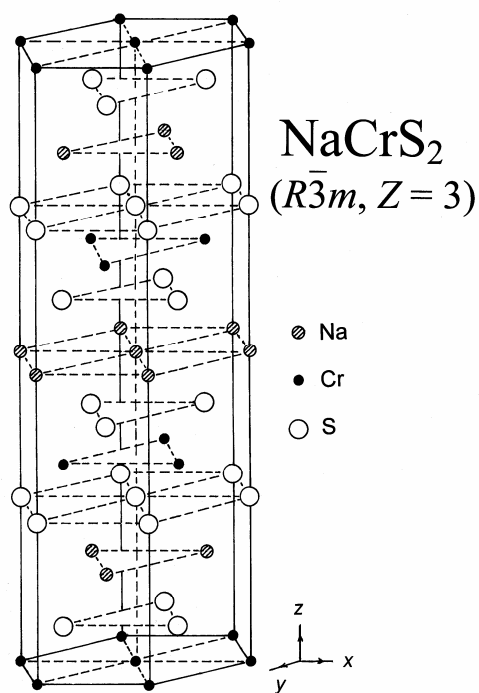
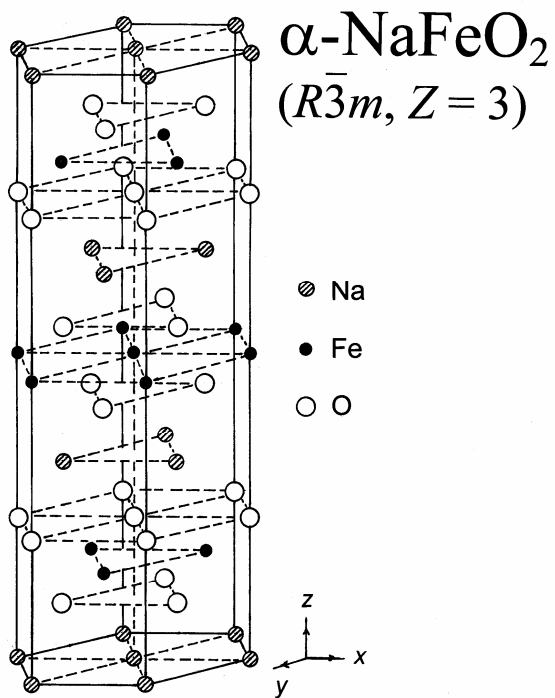
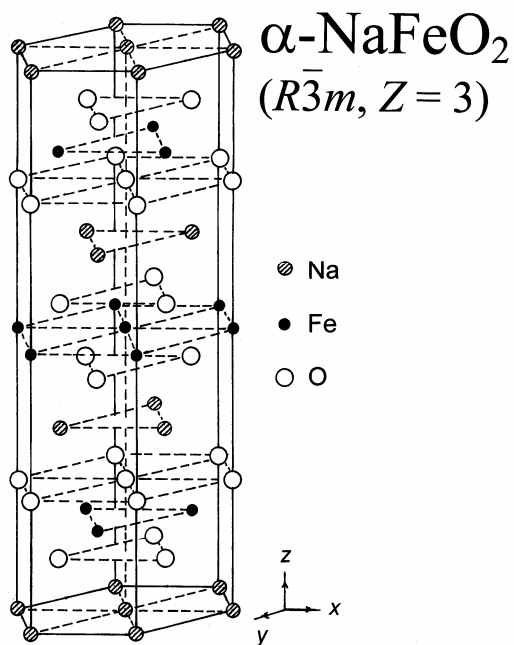
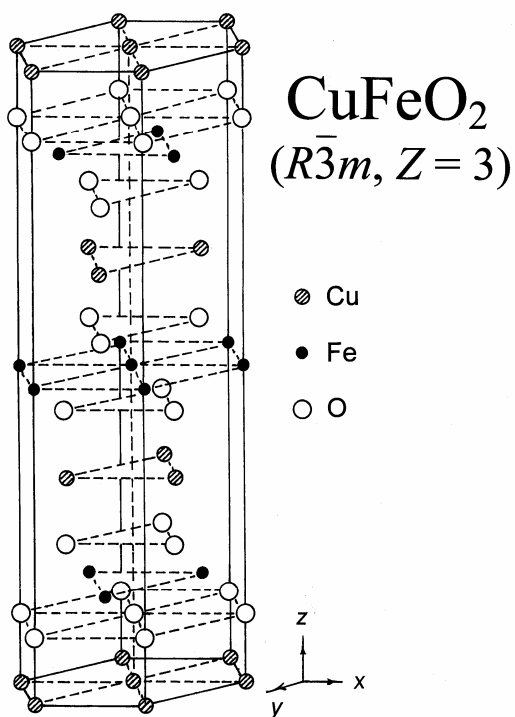


Рис. 1, б. Структуры  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ,  $\text{NaCrS}_2$ ,  
 Это структуры типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ .  
 Координационная формула  $A^{\text{VI}}B^{\text{VI}}\text{O}_2$ .



а

б

Рис. 2. Структуры  $\text{CuFeO}_2$  (а) и  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (б)

Делафоссит – это минерал основного состава  $\text{CuFeO}_2$ , названный в честь французского кристаллографа XIX века Ж. Делафоса (Delafosse) [17], имеет ромбоэдрическую структуру с пространственной группой ( $D_{3d}^5 - R-3m$ ). В элементарной ромбоэдрической ячейке содержится одна формульная единица ( $Z = 1$ ), в гексагональной установке  $Z = 3$ . Эти структуры принято обозначать символом  $F5_1$ . Но в литературных источниках структурный тип  $F5_1$  именуется разными прототипами:  $\text{CuFeO}_2$ ,  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ,  $\text{NaHF}_2$ ,  $\text{NaCrS}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuLaO}_2$  [18 – 21]. Визуальное представление ромбоэдрических фаз этих соединений выявило различия в строении структур. Все шесть структур, представленные на рис. 1, следовательно, всё семейство делафосситоподобных фаз, можно по строению подразделить на две группы:

- 1) структуры типов  $\text{CuFeO}_2$ ,  $\text{HNaF}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuLaO}_2$  и
- 2) структуры типов  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ,  $\text{NaCrS}_2$ .

Таблица 2.

Положения атомов в структурах семейства делафоссита [21]

$\text{CuFeO}_2$					$\alpha\text{-NaFeO}_2$				
$(R-3m, Z = 3)$					$(R-3m, Z = 3)$				
Атом	Позиция	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Атом	Позиция	$x/a$	$y/b$	$z/c$
		0	0	0			0	0	0
Cu	3a	1/3	2/3	2/3	Na	3a	1/3	2/3	2/3
		2/3	1/3	1/3			2/3	1/3	1/3
Fe	3b	0	0	1/2	Fe	3b	0	0	1/2
		1/3	2/3	2/3			1/3	2/3	2/3
O	6c	0	Fe	0,107	O	6c	0	0	0,231
		0	0	0,893			0	0	0,769
		1/3	2/3	0,774			1/3	2/3	0,898
		1/3	2/3	0,560			1/3	2/3	0,436
		2/3	1/3	0,440			2/3	1/3	0,564
		2/3	1/3	0,226			2/3	1/3	0,102

Наглядней разница в расположении атомов в этих двух разновидностях структур заметна на рис. 2. Все они принадлежат к ромбоэдрической пространственной группе  $R-3m$ , соответствующие атомы занимают однотипные точки этой пространственной группы. Катионные подрешётки у них одинаковы.



Вещества относятся к одному и тому же структурному типу только тогда, когда атомы располагаются в точках одних и тех же правильных систем одной и той же пространственной группы и, кроме того, атомы, занимающие точки каждой данной правильной системы, имеют одинаковую координацию. Такие вещества следует считать изотипными [22].

Структуры, представленные на рис. 2, различаются координацией атомов при равных пространственных группах и системах точек для соответствующих атомов. Такие структуры называют *одноточечными* [22]. Поэтому структуры типа делафоссита  $\text{CuFeO}_2$  и типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  можно считать прототипами в семействе  $F5_1$ .

Таблица 3.

Структуры типа  $F5_1$  ( $R\text{-}3m$ ,  $Z = 3$ ),  
для которых известны координаты атомов.

Соединение	$a$ , Å	$c$ , Å	$c/a$	$R_A$	$R_B$	$R_A/R_B$	$z/c$ (O)	Литерат.
$\text{AgFeO}_2\text{-}\alpha$	3,039	18,59	6,117	0,67	0,645	1,039	0,1112	[23]
$\text{CuAlO}_2$	2,858	16,958	5,934	0,46	0,535	0,860	0,1099	[24]
$\text{CuCrO}_2$	2,975	17,096	5,747	0,46	0,615	0,748	0,108	[21]
$\text{CuFeO}_2$	3,0351	17,166	5,656	0,46	0,645	0,713	0,1066	[23]
$\text{CuGaO}_2$	2,977	17,171	5,768	0,46	0,62	0,742	0,1076	[24]
$\text{CuLaO}_2$	3,83	17,1	4,465	0,46	1,032	0,446	0,108	[21]
$\text{CuYO}_2$	3,533	17,136	4,850	0,46	0,9	0,511	0,1066	[24]
$\text{HNaF}_2$	3,476	13,76	3,959	-0,18	1,02	?	0,082	[21]
$\text{PdCoO}_2$	2,83	17,743	6,270	0,59	0,61	0,967	0,112	[23]
$\text{PtCoO}_2$	2,83	17,837	6,303	0,61	0,61	1,000	0,114	[23]
$\text{KCrO}_2$	3,044	17,8922	5,877	1,38	0,615	2,244	0,2241	[25]
$\text{KPrO}_2$	3,651	18,5965	5,093	1,38	0,99	1,394	0,2303	[27]
$\text{KYO}_2$	3,47	18,6	5,360	1,38	0,9	1,533	0,24	[26]
$\text{LiCoO}_2$	2,84	14,18	4,993	0,76	0,61	1,246	0,260	[28]
$\text{LiCoO}_2$	2,8155	14,0537	4,992	0,76	0,61	1,246	0,2391	[29]
$\text{LiFeO}_2$	2,963	14,636	4,940	0,76	0,645	1,178	0,245	[21]
$\text{LiNiO}_2$	2,875	14,18	4,932	0,76	0,6	1,267	0,258	[30]
$\text{NaCrO}_2$	2,9747	15,954	5,363	1,02	0,615	1,659	0,2395	[25]
$\text{NaFeO}_2\text{-}\alpha$	3,022	16,082	5,322	1,02	0,645	1,581	0,231	[21]
$\text{NaRhO}_2$	3,097	15,528	5,014	1,02	0,665	1,534	0,234	[31]
$\text{NaTiO}_2$ 1,4K	3,001	16,44	5,478	1,02	0,67	1,522	0,265	[30]
$\text{RbNdO}_2$	3,638	19,58	5,382	1,52	0,983	1,546	0,22	[35]
$\text{RbYO}_2$	3,48	19,5	5,603	1,52	0,9	1,689	0,23	[26]

Таблица 4.

Структуры оксидов  $A^+B^{3+}O_2$  типа делафоссита ( $R-3m, Z = 3$ ).

Представи- тель	Примечания	Литера- тура	$R_A$ (Å)	$R_B$ (Å)	$R_A/R_B$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$c/a$
AgCoO <sub>2</sub>		[19, 20]	0,67	0,61	1,10	2,859	18,26	6,39
AgCrO <sub>2</sub>		[20]	0,67	0,615	1,09	2,98	18,5	6,21
AgErO <sub>2</sub>	$t_{\text{разл.}} = 483^\circ\text{C}$	[16]	0,67	0,89	0,75	3,735	17,2	4,61
AgFeO <sub>2-α</sub>		[20]	0,67	0,78	0,86	3,036	18,59	6,14
AgInO <sub>2</sub>		[20,32]	0,67	0,8	0,84	3,277	18,87	5,76
AgLuO <sub>2</sub>	$t_{\text{разл.}} = 755^\circ\text{C}$	[19]	0,67	0,861	0,78	3,666	16,95	4,62
AgNiO <sub>2</sub>		[20]	0,67	0,6	1,12	2,936	18,35	6,25
AgTlO <sub>2</sub>		[19]	0,67	0,885	0,76	3,568	18,818	5,27
AgTmO <sub>2</sub>	$t_{\text{разл.}} = 546^\circ\text{C}$	[19]	0,67	0,88	0,76	3,69	17,05	4,62
AgYbO <sub>2</sub>	$t_{\text{разл.}} = 604^\circ\text{C}$	[19]	0,67	0,868	0,77	3,681	17	4,62
CuAlO <sub>2</sub>		[24]	0,46	0,535	0,86	2,858	16,958	5,93
CuAlO <sub>2</sub>		[20]	0,46	0,535	0,86	2,856	16,94	5,93
CuCoO <sub>2</sub>		[19]	0,46	0,61	0,75	2,85	17,16	6,02
CuCoO <sub>2</sub>	ФВД*	[19]	0,46	0,61	0,75	2,849	16,92	5,94
CuCrO <sub>2</sub>		[20]	0,46	0,8	0,58	2,976	17,1	5,75
CuLaO <sub>2</sub>		[19]	0,46	1,032	0,45	3,83	17,10	4,47
CuPrO <sub>2</sub>		[19]	0,46	0,99	0,46	3,75	17,09	4,56
CuNdO <sub>2</sub>		[19]	0,46	0,983	0,47	3,71	17,10	4,60
CuSmO <sub>2</sub>		[19]	0,46	0,958	0,48	3,66	17,08	4,67
CuEuO <sub>2</sub>		[19]	0,46	0,947	0,49	3,63	17,07	4,70
CuFeO <sub>2</sub>		[20]	0,46	0,78	0,59	3,034	17,16	5,66
CuGaO <sub>2</sub>		[24]	0,46	0,62	0,74	2,977	17,171	5,77
CuLaO <sub>2</sub>		[21]	0,46	1,03	0,45	3,83	17,1	4,46
CuRhO <sub>2</sub>	ФВД*	[19]	0,46	0,665	0,69	3,074	17,094	5,56
CuYO <sub>2</sub>		[24]	0,46	0,9	0,51	3,533	17,136	4,85
PdCoO <sub>2</sub>		[19]	0,59	0,61	0,97	2,93	17,743	6,06
PdCoO <sub>2</sub>		[20]	0,59	0,61	0,97	2,83	17,74	6,27
PdRhO <sub>2</sub>		[19]	0,59	0,66	0,89	3,021	18,083	5,99
PtCoO <sub>2</sub>		[19]	0,59	0,61	0,97	2,83	17,837	6,30

\*ФВД – синтез соединения произведён под высоким давлением.

 $t_{\text{разл.}}$  – температура разложения.

Таблица 5.

Структуры оксидов  $A^+B^{3+}O_2$  типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , ( $R\text{-}3m$ ,  $Z = 3$ ).

Представи- тель	Примеча- ния	Литера- тура	$R_A$ (Å)	$R_B$ (Å)	$R_A/R_B$	$a$ , Å	$c$ , Å	$c/a$
CsDyO <sub>2</sub>	НТФ	[19]	1,67	0,912	1,83	3,544	20,48	5,78
CsErO <sub>2</sub>	НТФ	[19]	1,67	0,89	1,88	3,509	20,45	5,83
CsEuO <sub>2</sub>	НТФ	[19]	1,67	0,947	1,76	3,607	20,48	5,68
CsGdO <sub>2</sub>	НТФ	[19]	1,67	0,938	1,78	3,587	20,56	5,73
CsHoO <sub>2</sub>	НТФ	[19]	1,67	0,901	1,85	3,528	20,47	5,80
CsLaO <sub>2</sub>	НТФ	[19]	1,67	1,03	1,62	3,765	20,67	5,49
CsLuO <sub>2</sub>	НТФ	[19]	1,67	0,861	1,94	3,465	20,41	5,89
CsNdO <sub>2</sub>	НТФ	[19]	1,67	0,983	1,70	3,668	20,6	5,62
CsPrO <sub>2</sub>	НТФ	[19]	1,67	0,99	1,69	3,694	20,62	5,58
CsSmO <sub>2</sub>	НТФ	[19]	1,67	0,958	1,74	3,628	20,5	5,65
CsTbO <sub>2</sub>	НТФ	[19]	1,67	0,923	1,81	3,566	20,45	5,73
CsTlO <sub>2</sub>	[6165]	[19]	1,67	0,885	1,89	3,39	20,8	6,14
CsTmO <sub>2</sub>	НТФ	[19]	1,67	0,88	1,90	3,497	20,38	5,83
CsYbO <sub>2</sub>	НТФ	[19]	1,67	0,868	1,92	3,481	20,37	5,85
CsYO <sub>2</sub>	НТФ	[19, 20]	1,67	0,9	1,86	3,524	20,48	5,81
KCeO <sub>2</sub>		[19, 33]	1,38	1,01	1,37	3,66	18,66	5,10
KCrO <sub>2</sub>		[25]	1,38	0,615	2,24	3,044	17,892	5,88
KDyO <sub>2</sub>		[19, 33]	1,38	0,912	1,51	3,47	18,57	5,35
KErO <sub>2</sub>		[19]	1,38	0,89	1,55	3,43	18,58	5,42
KEuO <sub>2</sub>		[19]	1,38	0,95	1,45	3,53	18,58	5,26
KGdO <sub>2</sub>		[19]	1,38	0,94	1,47	3,51	18,62	5,30
KLaO <sub>2-α</sub>	[5725]	[19, 33]	1,38	1,03	1,34	3,7	18,71	5,06
KNdO <sub>2</sub>		[19, 33]	1,38	0,98	1,41	3,59	18,65	5,19
KPbO <sub>2</sub>	ВТФ>640°C	[20]	1,38	1	1,38	3,358	18,56	5,53
KPrO <sub>2</sub>		[20]	1,38	0,99	1,39	3,651	18,59	5,09
KScO <sub>2-α</sub>		[34]	1,38	0,745	1,85	3,219	18,354	5,70
KSmO <sub>2</sub>		[33]	1,38	0,96	1,44	3,55	18,58	5,23
KTbO <sub>2</sub>		[19]	1,38	0,92	1,50	3,49	18,61	5,33
KTlO <sub>2</sub>		[18, 19]	1,38	0,88	1,57	3,43	18,3	5,34
KYbO <sub>2</sub>		[19]	1,38	0,87	1,59	3,39	18,49	5,45
KYO <sub>2</sub>		[26]	1,38	0,9	1,53	3,47	18,6	5,36

Представи- тель	Примеча- ния	Литера- тура	R <sub>A</sub> (Å)	R <sub>B</sub> (Å)	R <sub>A</sub> /R <sub>B</sub>	a, Å	c, Å	c/a
LiAlO <sub>2-α</sub>		[18, 20]	0,76	0,535	1,42	2,799	14,18	5,07
LiCoO <sub>2</sub>	ВТФ	[33]	0,76	0,61	1,25	2,817	14,052	4,99
LiCrO <sub>2</sub>		[20, 33]	0,76	0,615	1,24	2,899	14,41	4,97
LiFeO <sub>2-α</sub>	НТФ	[20]	0,76	0,645	1,18	3,025	16,09	5,32
LiGaO <sub>2</sub>	ФВД	[33]	0,76	0,62	1,23	2,92	14,45	4,95
LiNiO <sub>2</sub>	комн. т-ра	[30]	0,76	0,6	1,27	2,875	14,18	4,93
LiNiO <sub>2</sub>		[33]	0,76	0,6	1,27	2,88	14,2	4,93
LiNiO <sub>2</sub>		[18–20]	0,76	0,6	1,27	2,878	14,19	4,93
LiRhO <sub>2</sub>		[20]	0,76	0,66	1,15	3,026	14,21	4,70
LiVO <sub>2</sub>		[33]	0,76	0,64	1,19	2,838	14,8	5,21
NaCoO <sub>2</sub>		[19]	1,02	0,61	1,67	2,88	15,6	5,42
NaCrO <sub>2</sub>		[25]	1,02	0,615	1,66	2,975	15,954	5,36
NaErO <sub>2</sub>	ВТФ	[19]	1,02	0,89	1,15	3,42	16,62	4,86
NaFeO <sub>2-α</sub>		[20]	1,02	0,645	1,58	3,025	16,09	5,32
NaHoO <sub>2</sub>	ВТФ	[19, 33]	1,02	0,9	1,13	3,39	16,6	4,90
NaInO <sub>2</sub>		[20, 33]	1,02	0,8	1,28	3,238	16,398	5,06
NaLuO <sub>2</sub>		[33]	1,02	0,861	1,18	3,32	16,52	4,98
NaLuO <sub>2</sub>		[19]	1,02	0,861	1,18	3,34	16,48	4,93
NaNiO <sub>2</sub>	ВТФ>220°C	[19, 20]	1,02	0,6	1,70	2,96	15,77	5,33
NaRhO <sub>2</sub>		[20]	1,02	0,66	1,55	3,097	15,52	5,01
NaScO <sub>2</sub>		[19,20,33]	1,02	0,745	1,37	3,166	16,27	5,14
NaTiO <sub>2</sub>		[18, 20]	1,02	0,67	1,52	3,02	16,2	5,36
NaTiO <sub>2</sub>	1,4 К	[30]	1,02	0,67	1,52	3,001	16,44	5,48
NaTlO <sub>2</sub>	ВТФ >500°C	[19, 33]	1,02	0,88	1,16	3,35	16,51	4,93
NaTmO <sub>2</sub>	ВТФ	[20]	1,02	0,88	1,16	3,37	16,52	4,90
NaVO <sub>2</sub>		[18]	1,02	0,64	1,59	2,87	17	5,92
NaYbO <sub>2</sub>	ВТФ	[19]	1,02	0,87	1,17	3,37	16,47	4,89
NaYO <sub>2</sub>	ВТФ	[19, 33]	1,02	0,87	1,17	3,38	16,43	4,86
RbEuO <sub>2</sub>		[20, 35]	1,52	0,95	1,60	3,572	19,53	5,47
RbGdO <sub>2</sub>		[20, 35]	1,52	0,94	1,62	3,548	19,58	5,52
RbLaO <sub>2</sub>		[20, 35]	1,52	1,03	1,48	3,739	19,58	5,24
RbNdO <sub>2</sub>		[20, 35]	1,52	0,98	1,55	3,638	19,58	5,38
RbScO <sub>2-α</sub>		[34]	1,52	0,745	2,04	3,251	19,209	5,91

Представитель	Примечания	Литература	$R_A$ (Å)	$R_B$ (Å)	$R_A/R_B$	$a$ , Å	$c$ , Å	$c/a$
RbSmO <sub>2</sub>		[20, 36]	1,52	0,96	1,58	3,595	19,55	5,44
RbTiO <sub>2</sub>		[18–20]	1,52	0,88	1,73	3,458	19,14	5,53
RbYO <sub>2</sub>		[26]	1,52	0,9	1,69	3,483	19,49	5,60

#### 4. Фазовые переходы.

В кристаллах рассматриваемого семейства известны структурные фазовые переходы.

В NaFeO<sub>2</sub> модификация  $\alpha$ - (альфа) является низкотемпературной фазой. В высокотемпературной фазе ( $\beta$ -фаза) NaFeO<sub>2</sub> координация катионов тетраэдрическая. Тетраэдры соединены вершинами. Такие фазы известны у LiGaO<sub>2</sub> [37] и AgAlO<sub>2</sub> [38].

#### $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> ( $Pna2_1$ , $Z = 4$ )

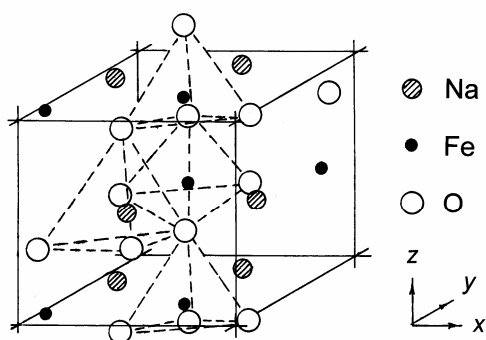


Рис. 3. Структура  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>.

При понижении температуры и фазовом переходе ( $\beta \rightarrow \alpha$ ) в NaFeO<sub>2</sub> происходит смена координации с тетраэдрической (ВТФ) на октаэдрическую (НТФ). На такие переходы способны кристаллы, в которых трёхвалентные катионы имеют относительно малые размеры.

Если трёхвалентный катион крупный ( $(R_A/R_B) > 1,62$ ), например редкоземельный, то высокотемпературная фаза может быть гексагональной типа  $\beta$ -RbScO<sub>2</sub>. Низкотемпературная модификация в RbScO<sub>2</sub> ромбоэдрическая типа  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>. В структуре  $\beta$ -RbScO<sub>2</sub> (рис. 4)  $K_{Rb} = 6$  – тригональная призма,  $K_{Sc} = 6$  – октаэдр. При  $(R_A/R_B) = 1,13 - 1,17$  структура  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> является высокотемпературной фазой. А низкотемпературной фазой – кубический тип NaCl со статистическим расположением катионов.

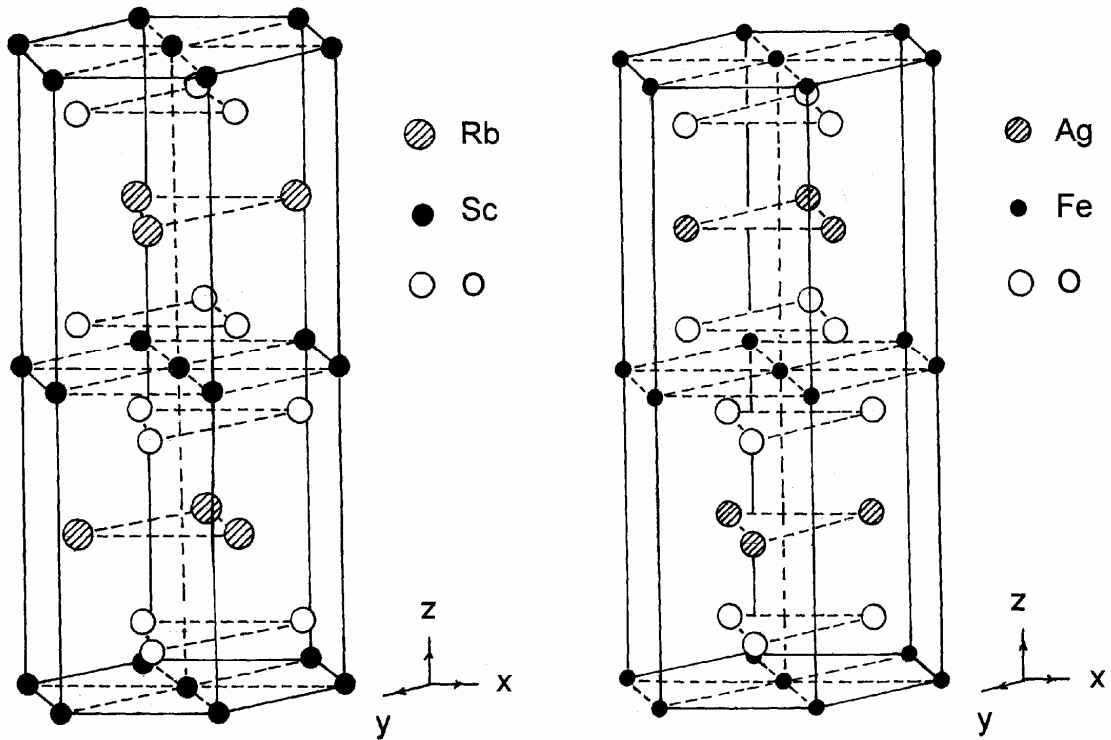


Рис. 4. Структуры  $\beta$ -RbScO<sub>2</sub> и  $\delta$ -AgFeO<sub>2</sub>.

В LiTiO<sub>2</sub> ( $R_A/R_B = 0,86$ ) кубическая структура типа NaCl является высокотемпературной фазой выше 640°C. При (640–570)°C структура тетрагональная ( $I4_1/amd$ ), при (570–480)°C – ромбоэдрическая [19]. Непонятно только какая она ниже 480°C?

Таблица 6.

Структуры типа  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> ( $Pna2_1$ , Z = 4)

Представитель	Литература	R <sub>A</sub> (Å)	R <sub>B</sub> (Å)	R <sub>A</sub> /R <sub>B</sub>	a, Å	b, Å	c, Å
NaFeO <sub>2</sub> - $\beta$	[21]	0,99	0,49	2,02	5,672	7,136	5,377
AgAlO <sub>2</sub> - $\beta$	[38]	1,00	0,39	2,56	5,431	6,980	5,375
LiGaO <sub>2</sub>	[37]	0,59	0,47	1,25	5,402	6,372	5,007
NaAlO <sub>2</sub>	[20]	0,99	0,39	2,54	5,386	7,033	5,218

Таблица 7.

Варианты структурных фазовых переходов в оксидах  $A^+B^{3+}O_2$ 

Соединение	Фаза	Тип	Пространственная группа	T, K
NaFeO <sub>2</sub>	ВТФ	$\beta$ -NaFeO <sub>2</sub>	<i>Pna2</i> <sub>1</sub> (4)	
	НТФ	$\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub>	<i>R-3m</i> (3)	
CsLaO <sub>2</sub>	ВТФ	$\beta$ -RbScO <sub>2</sub>	<i>P6</i> <sub>3</sub> / <i>mmc</i> (2)	
	НТФ	$\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub>	<i>R-3m</i> (3)	
CsDyO <sub>2</sub>	ВТФ	$\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub>	<i>R-3m</i> (3)	>600
	НТФ	NaCl	<i>Fm3m</i> (2)	<600
LiTiO <sub>2</sub>	ВТФ	NaCl	<i>Fm3m</i> (2)	>913
	СрТФ	<i>t.</i>	<i>I4</i> <sub>1</sub> / <i>amd</i>	913–843
	НТФ	<i>rh</i>	?	843–753
NaNdO <sub>2</sub>	ВТФ	<i>t.</i>	<i>I4</i> <sub>1</sub> / <i>amd</i>	
	НТФ	NaCl	<i>Fm3m</i> (2)	
AgFeO <sub>2</sub>	ВТФ	<i>h.</i>	$\delta$ -AgFeO <sub>2</sub>	
	НТФ	CuFeO <sub>2</sub>	<i>R-3m</i> (3)	

Схема фазовых переходов между основными структурными семействами в составах  $ABX_2$  представлена на рис. 5. Большинство структурных фазовых переходов присуще прафазам типа  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>. В соединениях типа делафоссита (CuFeO<sub>2</sub>) примеров низкотемпературных фаз нам обнаружить не удалось, а при повышении температуры они могут стать гексагональными типа  $\delta$ -AgFeO<sub>2</sub> (рис. 4).

В составах  $ABX_2$  с крупными катионами, имеющими структуры типа NaCl со статистическим распределением их, выше 300 – 400°С происходят фазовые переходы в структурный тип  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> с понижением симметрии, но с упорядочением атомов [19].

Фазовые переходы между основными структурными семействами в соединениях  $ABX_2$

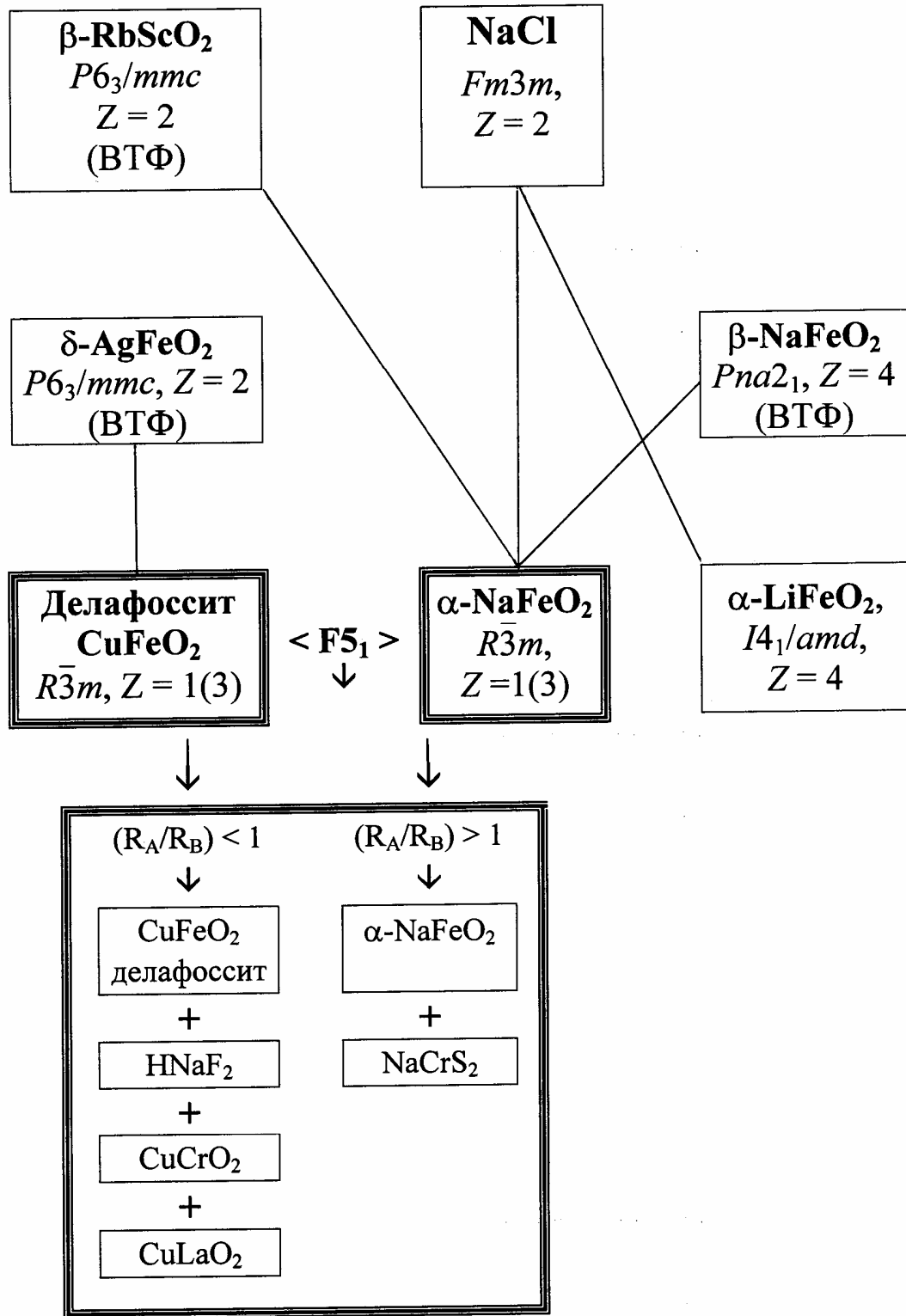


Рис. 5. Основные структурные семейства  $ABX_2$  и фазовые переходы между ними.



## 5. Структуры типов NaCl и BiF<sub>3</sub>

В соединениях  $ABX_2$  реализуются структурные типы из составов  $AX$  и  $AX_3$ . Это можно объяснить следующим:

Если атомы  $A$  и  $B$  в решётке соизмеримы и будут разупорядочены, то формула  $ABX_2$  примет вид  $2AX$ , и может реализоваться структурный тип из составов  $AX$ . Среди соединений  $ABX_2$  известны кубические структуры типов CsCl, NaCl, NaI, ZnS (сфалерит) и аналоги этих структур.

В [18] сказано, что тип  $F5_1$  можно считать деформированной решёткой каменной соли (тип  $B1$ ), в которой простой анион заменён на тройной, например,  $HF_2^-$ ,  $ICl_2^-$ , и пр. Тип  $F5_2$  ( $KHF_2$ ) можно классифицировать как деформированную подобным образом решётку  $B2$  (CsCl). На рис. 6 представлена структура NaCl в трёх вариантах.

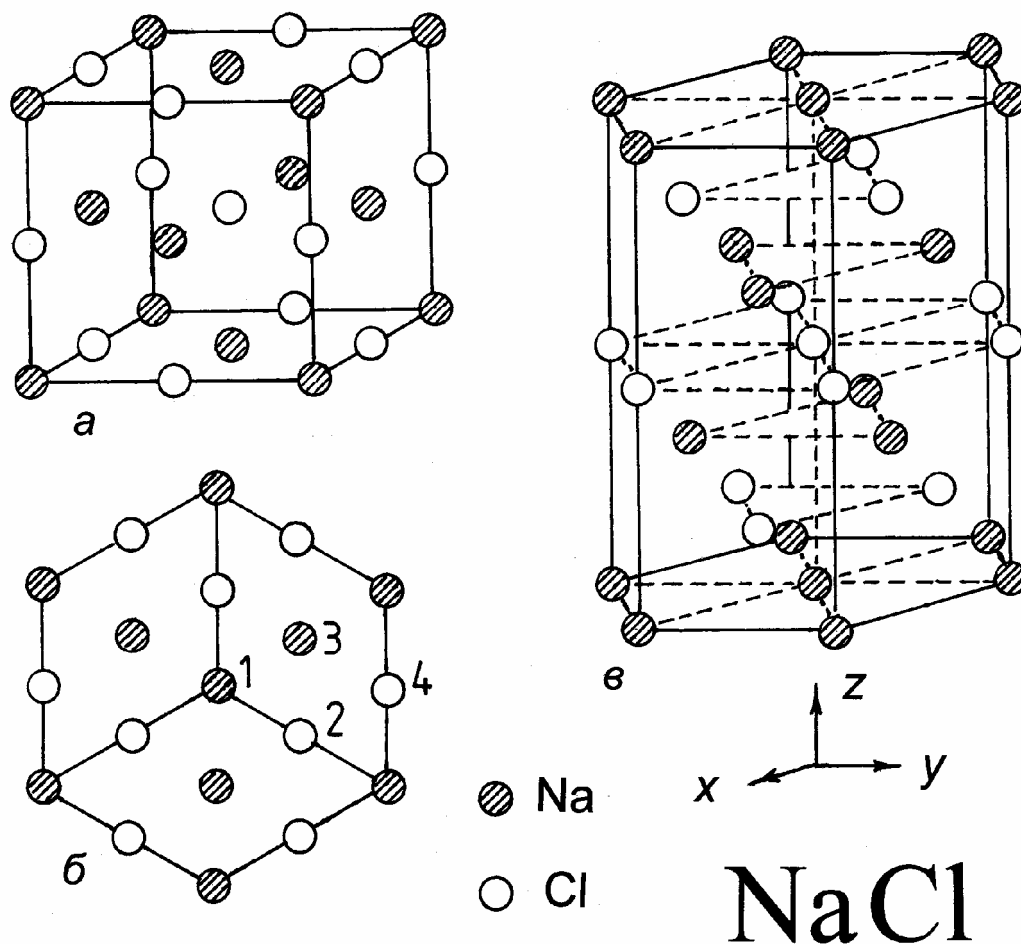
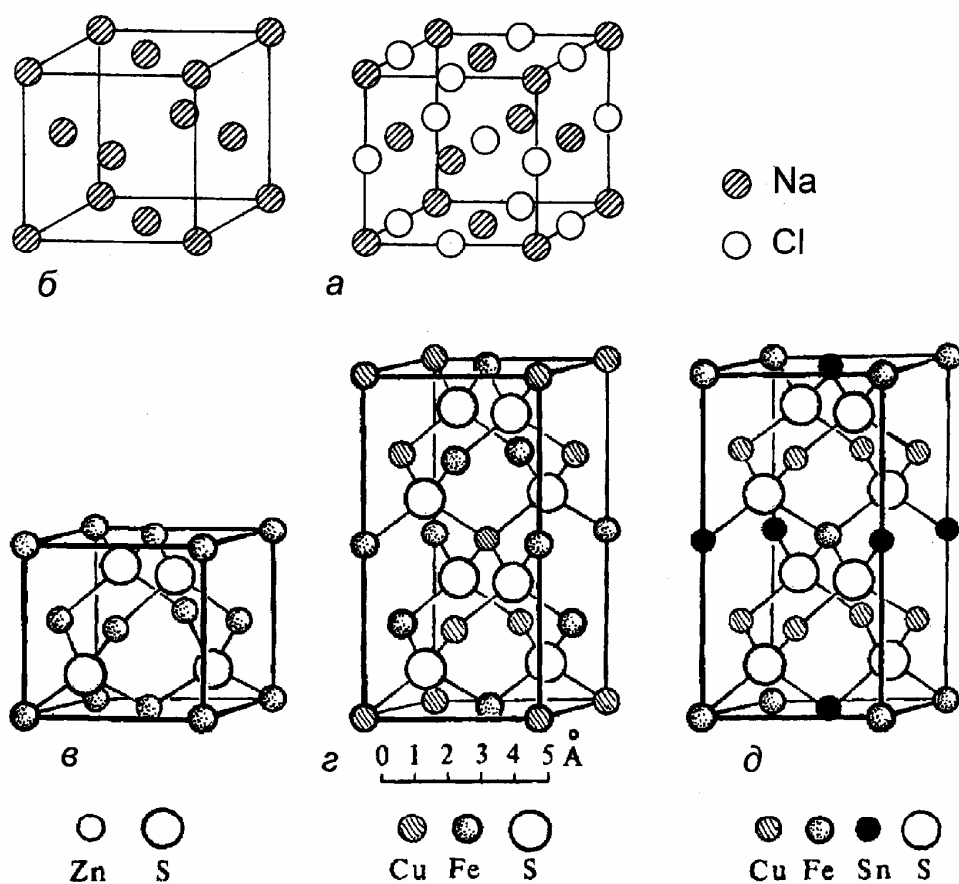


Рис. 6. Структура типа NaCl. (а) пространственная проекция, (б) вид на элементарную ячейку вдоль пространственной диагонали, (в) – в виде гексагональной ячейки.

На рис. 6 гексагональный вариант структуры NaCl принципиально не отличается, например, от гексагональной структуры типа  $\beta\text{-RbScO}_2$ . Эти две структуры напоминают вариант политипичных кристаллических решёток. В составах  $\text{ABX}_2$  есть порядка десяти структур, которые считаются родственными типу NaCl [19, 20]. Так, что в родственность структур семейств делафоссита и каменной соли можно поверить. Родственность этих структур подтверждается во многих соединениях фазовыми переходам в тип  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . Структуры типа халькопирита ( $\text{CuFeS}_2$ ,  $I42d$ ,  $Z = 4$ ) и типа станнина ( $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ,  $I-42m$ ,  $Z = 2$ ) [20] тоже можно считать родственными типу каменной соли, т.к. они имеют подобные катионные подрешётки, но эти системы составов нужно рассмотреть особо.



Структуры: NaCl (a), катионная подрешётка NaCl (б), сфалерита ZnS (в), халькопирита  $\text{CuFeS}_2$  (г), станнина  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  (д).

Рис. 7. Структуры родственные NaCl.

Структурный тип – понятие геометрическое. Если в составах  $ABX_2$  реализуется структурный тип NaCl ( $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 2$ ), то это значит, что атомы А и В в кристаллической решётке расположены статистически в однотипных позициях. Следовательно при изменении термодинамических условий в таких структурах может произойти фазовый переход с упорядочением катионов (атомов). Эта неизбежность касается всех соединений, содержащих несколько сортов катионов статистически расположенных в одинаковых позициях.

В большинстве соединений  $ABX_2$  фаза типа NaCl является низкотемпературной. В высокотемпературных фазах происходит упорядочение катионов, структура немного искажается, но сохраняется визуальное сходство с решёткой типа NaCl. При упорядочении катионов в решётке  $ABX_2$  реализуются структурные типы:  $\alpha$ - $NaFeO_2$  ( $R\bar{3}m$ ),  $\alpha$ - $LiFeO_2$  ( $I4_1/amd$ ),  $LiMnO_2$  (ромбич.) [33] и др.

Структура типа NaCl – это уникальная структура. Она может быть основана на плотном кубическом каркасе из анионов, может быть основана на каркасе из катионов. Может существовать, и устойчиво, без плотного каркаса, когда катион и анион равновелики. Структурные фрагменты могут быть подвижными, как в структуре типа  $KClO_4$  [9]. Решётка может быть ионной и может быть не ионной, как в интерметаллических соединениях. Может быть реализована в составах более сложных, чем AX.

Таблица 8.

Соединения  $A^+B^{3+}O_2$  со структурой типа NaCl

Представитель	НТФ	а, Å	Примечания	ВТФ	а, Å	Литература
$LiFeO_2$	NaCl	4,141	Одна из фаз	$\alpha$ - $NaFeO_2$		[20, 33]
$LiTiO_2$	NaCl	4,140	Одна из фаз			[20, 33]
$LiTiO_2\text{-}\gamma$	r		>640°C	NaCl	4,57	[19]
$NaDyO_2$	NaCl	4,800	Одна из фаз			[19, 20, 33]
$NaErO_2$	NaCl	4,76		$\alpha$ - $NaFeO_2$		[19, 20]
$NaEuO_2$	NaCl	4,86		$LiFeO_2\text{-}\alpha$		[19]
$NaGdO_2$	NaCl	4,82	<650°C	$LiFeO_2\text{-}\alpha$		[19]
$NaHoO_2$	NaCl	4,767		$\alpha$ - $NaFeO_2$		[19]
$NaInO_2$	NaCl	4,62				[20, 33]
$NaLuO_2$	NaCl	4,715				[19, 20, 33]
$NaNdO_2$	NaCl	4,93		$LiFeO_2\text{-}\alpha$		[19]

Представитель	НТФ	a, Å	Примечания	ВТФ	a, Å	Литература
NaScO <sub>2</sub>	NaCl	4,525		α-NaFeO <sub>2</sub>		[16, 20, 33]
NaSmO <sub>2</sub>	NaCl	4,89	<590°C	LiFeO <sub>2</sub> -α		[19]
NaTlO <sub>2</sub>	NaCl	4,738		α-NaFeO <sub>2</sub>		[20]
NaTlO <sub>2</sub>	NaCl	4,76	<500°C	α-NaFeO <sub>2</sub>		[19]
NaTmO <sub>2</sub>	NaCl	4,743		α-NaFeO <sub>2</sub>		[19, 20, 33]
NaYbO <sub>2</sub>	NaCl	4,730		α-NaFeO <sub>2</sub>		[19, 20, 33]
NaYO <sub>2</sub>	NaCl	4,791		α-NaFeO <sub>2</sub>		[19]
NsTbO <sub>2</sub>	NaCl	4,819		LiFeO <sub>2</sub> -α		[19]

Если будут разупорядочены атомы В и Х или А и Х, то химическая формула АВХ<sub>2</sub> примет вид ВХ<sub>3</sub>, структурные типы могут реализоваться из составов ВХ<sub>3</sub>. Эти составы можно представить в виде АХ<sub>2</sub>Х' или АХХ'<sub>2</sub>.

Примером реализации такого варианта являются кристаллы трёхфтористого висмута, которые имеют кубическую структуру и кристаллизуются в структурном типе DO<sub>3</sub> (*Fm3m*, Z = 4), подобном решётке флюорита [18]. Все атомы в кристаллической решётке занимают частные положения: В<sub>1</sub> – 4a, F<sub>1</sub> – 4b, F<sub>2</sub> – 8c, a = 5,865 Å [39]. Структуру ВiF<sub>3</sub> можно представить как ячейку CaF<sub>2</sub>, если в ней разместить четыре добавочных фтора в центрах рёбер и в середине куба. Таким образом, ионы Вi<sup>3+</sup> окружены 8 ионами фтора на расстоянии 2,54 Å и шестью другими более удалёнными ионами фтора на расстоянии 2,93 Å. Восемь ближайших ионов фтора образуют вокруг Вi<sup>3+</sup> куб, а шесть более отдалённых – октаэдр [18]. Структуру типа ВiF<sub>3</sub> можно считать и родственной типу NaCl, т.к. обе структуры имеют подобные катионные подрешётки.

ВiF<sub>3</sub> считается ионной структурой. В кристаллической решётке у анионов разное окружение. Поэтому эта структура в ионных соединениях АХ<sub>3</sub> будет реализовываться тогда, когда анион способен по размерам удовлетворять октаэдрическому и тетраэдрическому катионному окружению. Структурный тип ВiF<sub>3</sub> известен давно, но ионных соединений известно немного. В основном это: ВiF<sub>3</sub>, YF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub>, YbH<sub>2,55</sub>. Большинство структур реализовано в интерметаллических составах. Кубическая структура типа ВiF<sub>3</sub> имеет и другое обозначение Fe<sub>3</sub>Al (или Li<sub>3</sub>Bi) [40]. В [40] также сказано, что структурного типа ВiF<sub>3</sub> не должно быть (определение его было ошибоч-

ным). Есть структурный тип  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . Однако в банке структурных данных за 1997 год [20] структуре  $\text{Fe}_3\text{Al}$  присвоен тип  $\text{BiF}_3$ . В металлических соединениях структура типа  $\text{BiF}_3$  представляет собой частично упорядоченный твёрдый раствор атомов, занимающих позиции фторов.

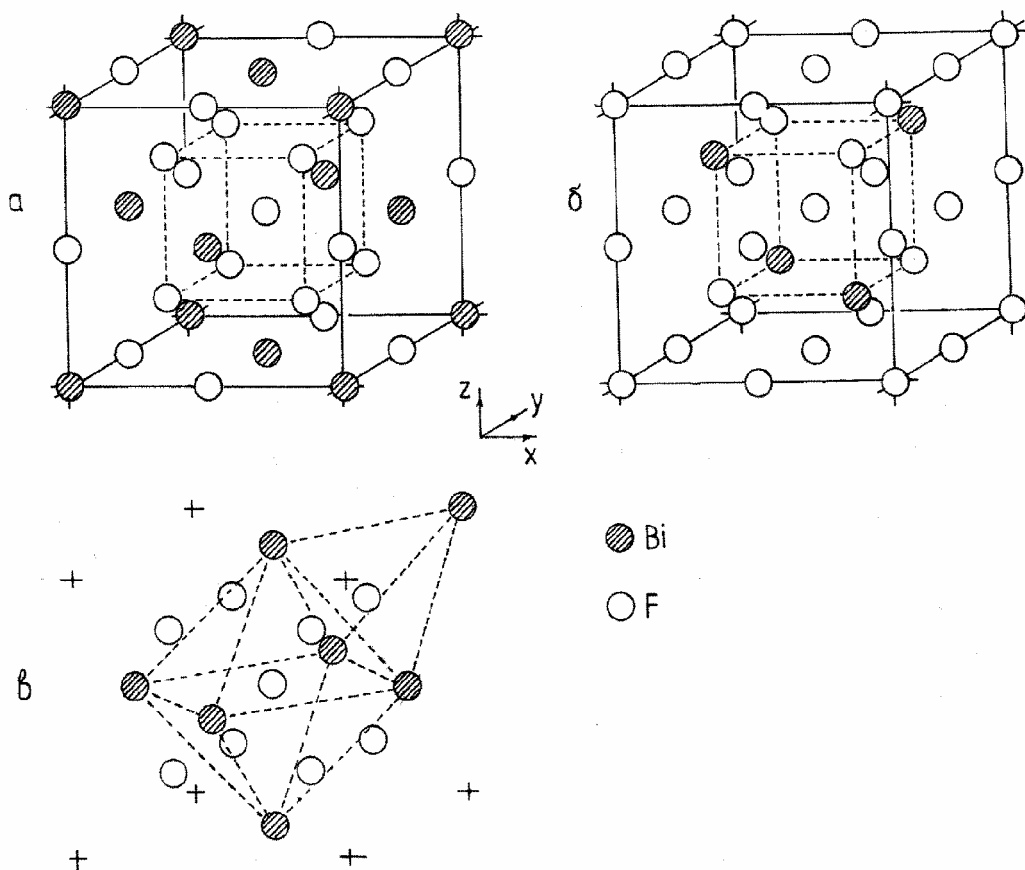


Рис. 8. Элементарная ячейка структуры  $\text{BiF}_3$  (а) в «классическом» изображении, (б) – начало координат смещено на  $3/4$  по всем осям. Октаэдрическое и тетраэдрическое окружение анионов катионами (в).

В литературе для  $\text{BiF}_3$  приводятся данные о четырёх кристаллических фазах.

Первая представлена выше.

Вторая:  $\alpha$ -фаза, кубическая, с пространственной группой  $P\bar{4}3m$ ,  $a = 5,853 \text{ \AA}$  [39, 42], устойчива до  $200^\circ\text{C}$ . В ней атомы висмута, расположенные по тетраэдру, немного смещены со своих прежних положений при пространственной группе  $Fm\bar{3}m$  [42].

Третья фаза ромбическая низкотемпературная, типа  $\text{YF}_3$  ( $Pnma$ ,  $Z = 4$ ) [43]. И про четвёртую фазу в [18] упоминается, как о не

изученной до конца модификации, с большой кубической решёткой ( $Z = 24$ ). Мы пока рассмотрим первую фазу с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ , по которой назван структурный тип  $DO_3$ .

В структуре  $BiF_3$  связи вдоль пространственной диагонали элементарной кубической ячейки умеренно сжаты, а вдоль ребра куба значения их больше суммы радиусов анионов, т.е. связи растянуты.

Итак, структура типа  $BiF_3$  в ионных кристаллах существует за счёт соприкосновения атомов вдоль диагональных направлений.

Может этим и определяется ограниченное число известных представителей этого структурного типа среди ионных соединений?

## 6. Прогноз новых соединений $A^+B^{3+}O_2$

В табл. 9 представлены результаты прогноза структур семейства делафоссита. В строках представлены одновалентные катионы, в столбцах – трёхвалентные. Клеточки на пересечении строк и столбцов соответствуют химическим составам известных или прогнозируемых соединений. Рядом с символами катионов приведены типы их внешних электронных оболочек. 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 ( $R_A/R_B$ ), по максимальному значению для структур типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  она ограничена величиной 2,24. При ( $R_A/R_B$ ) > 2,24 увеличивается вероятность синтеза соединений с другими структурными типами. Учитывалось наличие известных «соседних» структур.

В обоснование прогноза соединений  $Tl^+VO_2$  можно сказать следующее. Такие соединения возможны по геометрическим условиям, т.к. радиус одновалентного таллия сравним с радиусом рубидия. А с рубидием известны структуры типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . Синтезировано соединение  $Tl_3^+Tl^{3+}O_3$  в атмосфере инертного газа при  $450^\circ\text{C}$ . Наличие такого соединения подтверждено кристаллизацией в системе  $Tl_2O\text{--}Tl_2O_3\text{--}H_2O$  при  $25^\circ\text{C}$  [19]. Значит есть надежда на получение соединений с одновалентным таллием в сочетании с другими полуторными окислами.

Таблица 9.

Прогноз новых соединений  $A^+B^{3+}O_2$

Обозначения:

ВТФ	Высокотемпературная фаза				
<i>c2</i>	Тип NaCl	<b>c2</b>	} Прогноз		
<i>h1</i>	Тип $\delta$ -AgFeO <sub>2</sub>	<b>h1</b>	структурных	<b>h1</b>	} Менее
<i>h2</i>	Тип $\beta$ -RbScO <sub>2</sub>	<b>h2</b>	} типов	<b>h2</b>	} вероятный
F5 <sub>1</sub> '	Тип CuFeO <sub>2</sub> (делафоссит)	<b>F5<sub>1</sub>'</b>	среди новых	<b>F5<sub>1</sub>'</b>	} прогноз
F5 <sub>1</sub> ''	Тип $\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub>	<b>F5<sub>1</sub>''</b>	} соединений		
<i>t2</i>	$\alpha$ -LiFeO <sub>2</sub>				
<i>r8</i>	Тип $\beta$ -NaFeO <sub>2</sub>				
*	Структуры других типов				
?	Соединение синтезировано, но структура не известна				

Двойными рамками выделены прогнозируемые составы и типы структур.

Из таблицы 9 исключены строки с Hg<sup>+</sup> и Pb<sup>+</sup>, т.к. соединений ABX<sub>2</sub> с этими элементами не известно.

Штриховкой выделены прогнозируемые составы «второй очереди» по вероятности.

Таблица 9 (продолжение).

$B^{3+} \rightarrow$		Ni	Co	Cr	V	Fe	Mn	Ti	Ga	In	Tl	Al	Sc	Y	La	$\leftarrow B^{3+}$
$A^{\downarrow}$		3d7	3d6	3d3	3d2	3d5	3d4	3d1	3d10	4d10	5d10	2p6	3p6	4p6	5p6	$A^{\downarrow}$
Cs	BTΦ									*				h2	F5 <sub>1</sub> ''	Cs
5p6	HTΦ								*	*	F5 <sub>1</sub> ''		*	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	Cs
Rb	4p6		*	*			*		*	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''		F5 <sub>1</sub> '', h2	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	Rb
K	BTΦ							h2	h2	h2	h2	h2	h2	h2	h2	K
3p6	HTΦ		**	rh2, *	?	***	*	rh2	rh2	rh2	F5 <sub>1</sub> ''	rh2	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	K
Na	2p6	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	rh2	F5 <sub>1</sub> '', c2	c2, t2	r8, **	c2, rh2	rh2, c2, r8	*	Na
Li	1s2	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	c2, t2, *	**	c2, *	F5 <sub>1</sub> '', r8	*	c2, **	***	*	***	**	Li
Tl	3s2							F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	Tl
In	5s2							F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	F5 <sub>1</sub> ''	In
Au	5d10															Au
Ag	4d10	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> ', r8	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> '	r8	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> '	r8				Ag
Cu	BTΦ	h1	h1	h1	h1	h1	h1	h1	h1	h1	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> '	h1	Cu
3d10	HTΦ	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> ', *	h2	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> '	Cu
Pd	4d9	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> '												Pt
Pt	5d9	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> '	F5 <sub>1</sub> '												Pd
H	1s0			*								*				H



Таблица 9 (продолжение).

$B^{3+} \rightarrow$		Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Dy	Tb	Gd	Eu	Sm	Pm	Nd	Pr	Ce	$\leftarrow B^{3+}$
$A^+ \downarrow$		4f14	4f13	4f12	4f11	4f10	4f9	4f8	4f7	4f6	4f5	4f4	4f3	4f2	6s1	$A^+ \downarrow$
<b>Cs</b>	BTΦ	<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>	<b>Cs</b>
5p6	HTΦ	<i>rh2,t</i>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<b><i>rh2</i></b>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<i>rh2</i>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b>Cs</b>
<b>Rb</b>	4p6	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<b><i>rh2</i></b>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b>Rb</b>
<b>K</b>	3p6	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<i>c2,F5<sub>1</sub>''</i>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<b><i>rh2</i></b>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<b>K</b>
<b>Na</b>	2p6	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<i>F5<sub>1</sub>'' ,c2</i>	<i>F5<sub>1</sub>'' ,c2</i>	<i>F5<sub>1</sub>'' ,c2</i>	<i>F5<sub>1</sub>'' ,c2</i>	<b>***</b>	<i>c2,t2</i>	<i>*,c2</i>	<i>c2,*</i>	<i>c2,t2</i>	<b><i>rh2</i></b>	<i>t2,c2</i>	<i>t2</i>	<b>*</b>	<b>Na</b>
<b>Li</b>	1s2	<b>*</b>	<b>*</b>	<b>*</b>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<b>**</b>	<b>**</b>	<b>***</b>	<b>**</b>	<b>***</b>	<b>**</b>		<b>*</b>	<b>*</b>	<b>*</b>	<b>Li</b>
<b>Tl</b>	6s2	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<i>F5<sub>1</sub>''</i>	<b>Tl</b>
<b>In</b>	5s2	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>''</i></b>	<b>In</b>
<b>Au</b>	5d10															<b>Au</b>
<b>Ag</b>	4d10	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<b><i>F5<sub>1</sub>'</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>'</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>'</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>'</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>'</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>'</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>'</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>'</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>'</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>'</i></b>	<b>Ag</b>
<b>Cu</b>	3d10	<b><i>F5<sub>1</sub>'</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>'</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>'</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>'</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>'</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>'</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>'</i></b>	<b><i>F5<sub>1</sub>'</i></b>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<b><i>F5<sub>1</sub>'</i></b>	<i>rh1</i>	<i>rh1</i>	<b><i>F5<sub>1</sub>'</i></b>	<b>Cu</b>
<b>Pd</b>	4d9															<b>Pt</b>
<b>Pt</b>	5d9															<b>Pd</b>
<b>H</b>	1s0															<b>H</b>

Таблица 9 (окончание).

$B^{3+} \rightarrow$		N	B	P	As	Bi	Cu	Br	Ag	Au	Mo	Nb	Ta	Ir	Pd	Rh	Ru	$\leftarrow B^{3+}$
$A^+ \downarrow$		2s2	1s2	3s2	4s2	6s2	3d8	4p6	4d8	5d8	4d3	4d2	5d2	5d6	4d7	4d6	4d5	$A^+ \downarrow$
Cs	5p6	**	*				r1			*								Cs
Rb	4p6	c2,*	?				*			*								Rb
K	3p6	***	*			*	*			*								K
Na	2p6	**	*		*	*	*				rh?	h?			<b>F5<sub>1</sub>''</b>	F5 <sub>1</sub> '	<b>F5<sub>1</sub>''</b>	Na
Li	1s2		*			*		?			rh?	h?				F5 <sub>1</sub> '	*	Li
Tl	6s2	c2																Tl
In	5s2																	In
Au	5d10																	Au
Ag	4d10	*	*						*							F5 <sub>1</sub> '		Ag
Cu	3d10														*	F5 <sub>1</sub> '		Cu
Pd	5d9																	Pt
Pt	4d9																	Pd
H	1s0		***													*		H

## 7. 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 платины.

Есть ряд кристаллохимических закономерностей которые можно использовать при целенаправленном поиске и синтезе новых объектов для исследования.

Итак, структурные типы  $F5_1$  можно подразделить на две части.

Структуры типа  $\text{CuFeO}_2$  ( $F5_1'$ ), собственно делафоссита (верхняя часть табл. 3). Катион  $A^+$  имеет КЧ = 2 (гантель). Такие структуры известны с  $A^+ = \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{H}$  и видимо возможны для  $A^+ = \text{Au}$ . Для известных структур этого типа  $(R_A/R_B) = 0,45 \div 1,10$ . 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 0,122. В соединениях типа  $\text{CuFeO}_2$  возможна повышенная электропроводность и теплопроводность, а при увеличении температуры они могут стать гексагональными типа  $\delta\text{-AgFeO}_2$ .

Структуры типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  ( $F5_1''$ ) (нижняя часть табл. 3). В известных соединениях  $(R_A/R_B) = (1,1 \div 2,24)$ . В кристаллах типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  могут быть фазовые переходы: При  $(R_A/R_B) = 1,13 - 1,37$  в НТФ типа  $\text{NaCl}$ . При  $(R_A/R_B) > 1,60$  в ВТФ гексагональную типа  $\beta\text{-RbScO}_2$ .

Среди сульфидов и селенидов составов  $\text{ABX}_2$  соединений с делафосситоподобными структурами известно не очень много. Прогноз новых соединений типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  в этих системах выполнен Н.Н. Киселёвой и Е.М. Савицким и опубликован в работах [4, 5].

## 8. Список литературы

1. **Shannon R.D.** Revised effective ionic radii systematic of interatomic distances in halides and chalcogenides. // Acta Cryst. 1976. V. A32, № 5. P. 751–767.
2. **Киселёва Н.Н., Савицкий Е.М.** Прогноз неорганических соединений состава  $ABO_3$  с применением обучающейся ЭВМ. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235, № 6. С. 1367–1370.
3. **Савицкий Е.М., Киселёва Н.Н.** Кибернетическое прогнозирование существования фаз состава  $ABX_3$ . // Изв. АН СССР, неорганич. материалы. 1979. Т. 15, № 6. С. 1101–1102.
4. **Прогнозирование в материаловедении с применением ЭВМ.** / Е.М. Савицкий, В.Б. Грибуля, Н.Н. Киселёва и др. М.: Наука. 1990.-86с.
5. **Киселёва Н.Н.** Компьютерное конструирование неорганических соединений. М.: Наука. 2005.-288с.
6. **Безносиков Б.В.** Синтез кристаллов и исследование фазовых переходов в галоидных соединениях  $ABX_3$  со структурой типа перовскита. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Красноярск. ИФ СО АН СССР. 1977. – 150 с.
7. **Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений  $ABX_3$ .** / Александров К.С. и др. Новосибирск. Наука. 1981.-264с.
8. **Безносиков Б.В., Александров К.С.** Кристаллохимия и прогноз структур соединений  $A_2BX_4$ . Препринт № 243-Ф. Красноярск. ИФ СО АН СССР. 1983.-45 с.; Кристаллография. 1985. Т. 30. № 3. с. 509–512 и № 5. С. 919–926.
9. **Александров К.С., Безносиков Б.В.** Структурные фазовые переходы в кристаллах. (семейство сульфата калия). Новосибирск. «Наука». 1993.-287 с.
10. **Безносиков Б.В., Александров К.С.** Эффективность прогноза новых кристаллов, основанного на принципах классической кристаллохимии. Препринт № 753-Ф. Красноярск. ИФ СО РАН. 1994.-48 с.

11. **Безносиков Б.В., Александров К.С.** Кристаллохимия и прогноз структур соединений  $A_2BX_4$ . Труды II Международной конференции «Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов». 1995. Александров. ВНИИСИМС. С. 79–93.
12. **Александров К.С., Безносиков Б.В.** Перовскитоподобные кристаллы. Новосибирск. «Наука» Сибирское предприятие РАН. 1997.-216с.
13. **Александров К.С., Безносиков Б.В.** Перовскиты. Настоящее и будущее. Новосибирск. Изд-во СО РАН. 2004.-231 с.
14. **Киселёва Н.Н.** Компьютерное конструирование неорганических соединений, перспективных для применения в электронике, с использованием баз данных и методов искусственного интеллекта. Автореферат дисс. докт. хим. наук. М.: 2004. 48 с.
15. **Коллерман Д.Г., Габуда С.П., Журавлёв Н.А., Семёнова А.С., Денисова Т.А., Плетнёв Р.Н.** ЯМР H и Li в дефектном кобальтите  $Li_{0,6}CoO_2$  // Журнал структурной химии. 2007. Т. 48, № 3. С. 507–511.
16. **Физический энциклопедический словарь.** М.: «Советская энциклопедия». 1960. Т. 1. 664 с.
17. **Шафрановский И.И.** История кристаллографии. XIX век. Л.: «Наука». 1980.-324 с.
18. **Нараи-Сабо И.** Неорганическая кристаллохимия. Будапешт.: Изд-во АН Венгрии. 1969. 504 с.
19. **Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов:** Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 3. Л.: Наука. 1987.-287 с.
20. **JCPDS** – International Centre for Diffraction Data. 1997. V. 1.30.
21. **ICSD / Retrieve 2.01.** by Dr. Michael Berndt 1990-97. Jun 14. 1997.
22. **Пирсон У.Б.** Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. пер. с англ. М.: «Мир». Ч. 1.-419 с. Ч. 2.-471 с.
23. **Prewitt C.T., Shannon R.D., Rogers D.B.** Chemistry of noble metal oxides. II. Crystal structures of  $PtCoO_2$ ,  $PdCoO_2$ ,  $CuFeO_2$  and  $AgFeO_2$ . // Inorg. Chem. 1971. V. 10, № 4. P. 719–723.

24. **Köhler B.U., Jansen M.** Darstellung und Strukturdaten von "Delafossiten"  $\text{CuMO}_2$  ( $M = \text{Al, Ga, Sc, V}$ ). // Z. anorg. allg. Chem. 1986. Bd. 543. S. 73–80.
25. **Scheld W., Hoppe R.** Über den  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ -Typ: Zur Kenntnis von  $\text{NaCrO}_2$  und  $\text{KCrO}_2$ . // Z. anorg. allg. Chem. 1989. Bd. 568. S. 151–156.
26. **Hoppe R., Sabrowsky H.** Über Scandate, Yttrate, Indate und Thallate der Alkalinutalle. // Z. anorg. allg. Chem. 1968. Bd. 357. S. 202–214.
27. **Wolf R., Hoppe R.** Zur Kenntnis des  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ -Typs: Über  $\text{KPrO}_2$ . // Z. anorg. allg. Chem. 1989. Bd. 568. S. 147–150.
28. **Hu L., Xiong Z., Ouyang C. et al.** Ab initio on the stability and electronic structure of  $\text{LiCoO}_2$  (003) surfaces. // Phys. Rev B. 2005. V. 71, № 12. 125433 (1-10).
29. **Wang X., Loa I., Kunc L. et al.** Effect of pressure on the structural properties and Raman modes of  $\text{LiCoO}_2$ . // Phys. Rev B. 2005. V. 72, № 22. 224102 (1-8).
30. **Hirakawa K., Kadowaki H., Ubukoch K.** Experimental studies of triangular lattice antiferromagnets with  $S = \frac{1}{2}$ :  $\text{NaTiO}_2$  and  $\text{LiNiO}_2$ . // J. Phys. Soc. Japan. 1985. V. 54, № 9. P. 3526–3536.
31. **Hobbie K., Hoppe R.** Zum Aufbau von  $\text{NaRhO}_2$ . // Z. anorg. allg. Chem. 1988. Bd. 565. S. 206–110.
32. **Köhler B.U., Jansen M.** // J. Solid State Chem. 1987. V. 71, № 2. P. 566–569.
33. **Brun H., Hoppe R.** Neue kubische Formen von  $\text{NaMO}_2$  ( $M = \text{Sc, Y, Dy, Tm, Yb, Lu}$ ),  $\text{K}_2\text{MO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{MO}_3$ , ( $M = \text{Ce, Pr, Th}$ ), und  $\text{Cs}_2\text{ThO}_3$ . // Z. anorg. allg. Chem. 1977. Bd. 450. S. 144–154.
34. **Wiench H., Brachtel G., Hoppe R.** // Die Kristallstruktur von  $\beta$ - $\text{RbScO}_2$ . // Z. anorg. allg. Chem. 1977. Bd. 436. S. 169–172.
35. **Brun H., Hoppe R.** Über  $\text{RbSEO}_2$  ( $\text{SE} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$ ) sowie  $\text{CsNdO}_2$ . // Z. anorg. allg. Chem. 1975. Bd. 417. S. 213–220.
36. **Jansen M., Hoppe R.** // Z. anorg. allg. Chem. 1975. Bd. 417. S. 31–34.

37. **Marezio M.** The crystal structure of  $\text{LiGaO}_2$ . Acta Cryst. 1965. V. 19, № 3. P. 481–484.
38. **Li J., Sleight A.W.** Structure of  $\beta\text{-AgAlO}_2$  and structural systematics of tetrahedral  $\text{MM}'\text{X}_2$  compounds. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177, № 3. P. 889–894.
39. **Бокий Г.Б.** Введение в кристаллохимию. М.: Изд-во МГУ. 1954. - 490 с.
40. **Уэллс А.** Структурная неорганическая химия. Пер. с англ. М.: «Мир». в 3-х томах. 1987-1988.
41. **Landolt-Börnstein.** Atom- und Molekular- physic. 4 Teil, Kristalle, Berlin-Göttingen-Heidelberg, Springer-Verlag. 1955.-1008 S.
42. **Hung F., Fricke R.** Der Kristallbau von  $\alpha\text{-BiF}_3$ . // Z. anorg. allg. Chem. 1949. Bd. 258. S. 198–204.
43. **Greis O., Martinez-Ripoll M.** Darstellung, Temperaturverhalten und Kristallstrukture von  $\text{BiF}_3$ . // Z. anorg. allg. Chem. 1977. Bd. 436, N 9. S. 105–112.

Ответственный за выпуск Б.В. Безносиков

Подписано в печать 09.10.2007. Гарнитура "Arial"

Уч. изд. л. 2. Заказ № 48. Тираж 50 экз.

Отпечатано в типографии

Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН

660036. Россия. Красноярск. Академгородок.