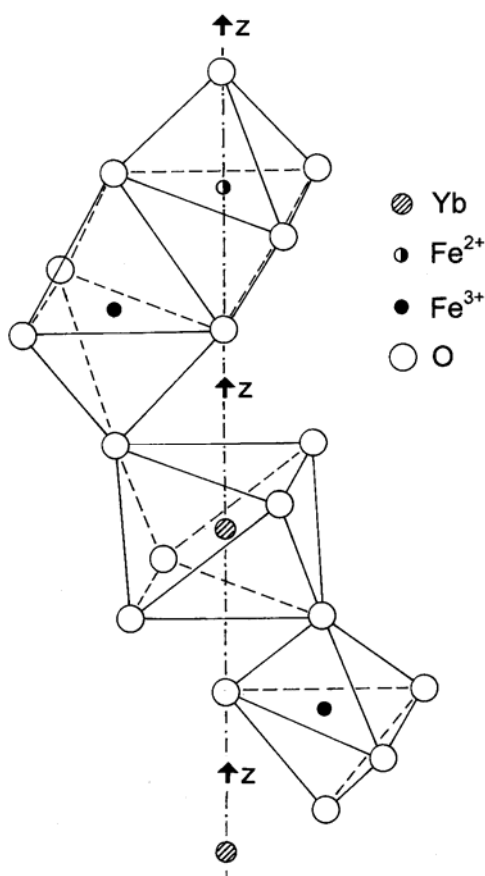


П р е п р и н т № 834 Ф

Кристаллы типов  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$   
(Кристаллохимия, прогноз новых соединений)

Б.В. Безносиков  
К.С. Александров



Красноярск  
2006

Приводятся результаты кристаллохимического анализа структур типов  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$  с пространственными группами  $R3m$  и  $R6_3/mmc$ , соответственно. Кристаллы перпендикулярно главной оси содержат слои октаэдров  $\text{LnO}_6$ , между которыми расположены слои сдвоенных тригональных бипирамид  $\text{FeO}_5$  с двух- и трёхвалентными катионами. Результаты прогноза показывают, что можно синтезировать более 220 новых соединений. Есть вероятность синтеза многослойных соединений типа  $\text{Yb}_3\text{Fe}_4\text{O}_{10}$  и  $\text{Yb}_4\text{Fe}_5\text{O}_{13}$  и в других составах.

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	5
3. Прогноз новых соединений	14
4. Заключение	22
5. Список литературы	23

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

# 1. Введение

Рассматриваемые кристаллы типа  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  являются частным вариантом химических составов  $\text{ABCX}_4$ , где А, В, С – катионы, X – анион. Соединения  $\text{ABCX}_4$  начитывают свыше 1200 представителей и более 170 структурных типов. В большинстве соединений катионы А, В, С различаются величиной и имеют 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  $\text{ABCX}_4$  принимает вид  $\text{A}_2\text{BX}_4$ , если  $B = C$ , то –  $\text{AB}_2\text{X}_4$ .

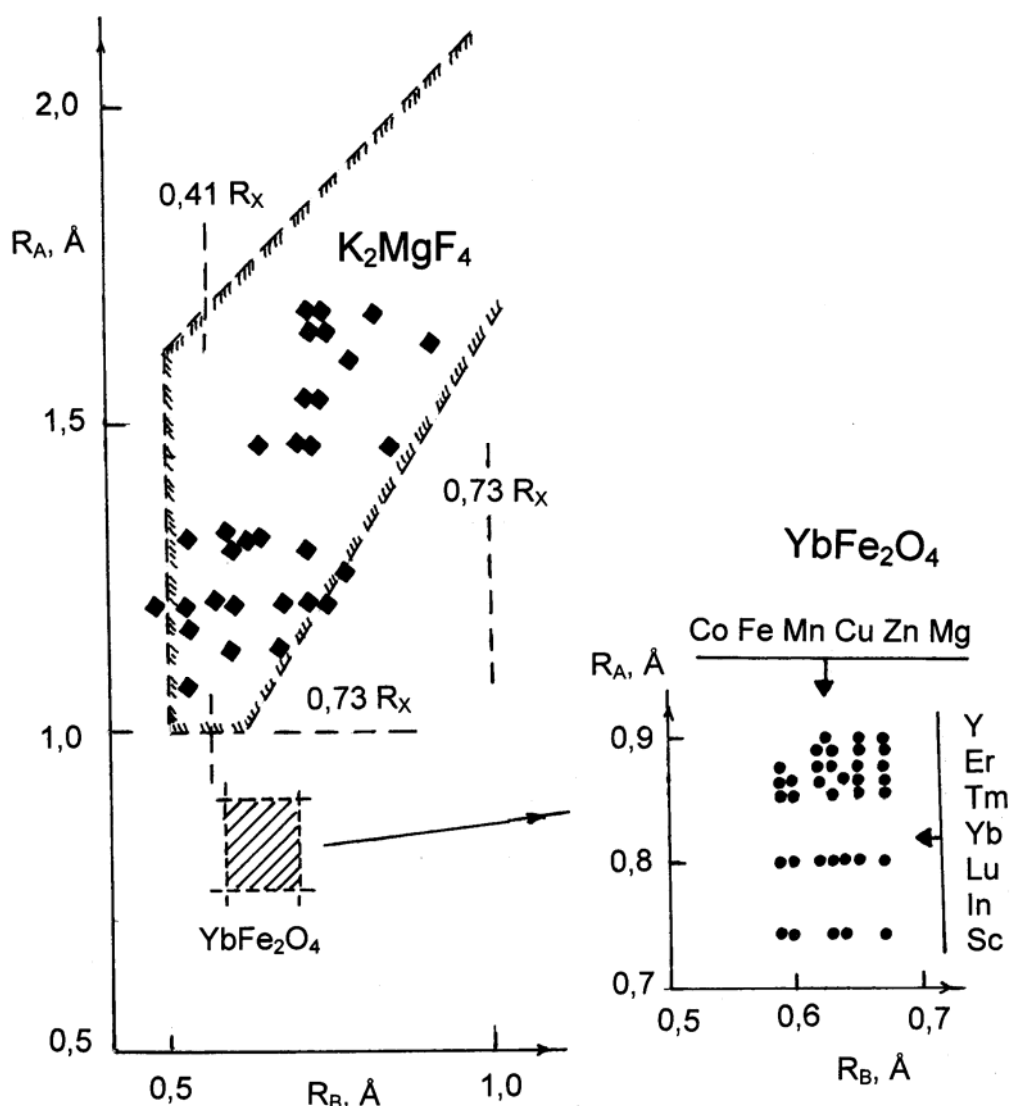


Рис. 1. Геометрические области образования структур типов  $\text{K}_2\text{MgF}_4$  и  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ .

Среди оксидов широко представлено семейство слоистых перовскитоподобных структур с тетрагональной псевдофазой, имеющей пространственную группу  $I4/mmm$ ,  $Z = 2$ , структурный тип  $K_2MgF_4$  (в другом обозначении –  $K_2NiF_4$ ). Такие структуры получили название по фамилиям первых исследователей: фазы Руддлессдена–Поппера [1, 2]. Синтез однослойных соединений производится по реакции:



В первом случае получают структуры типа  $K_2MgF_4$ , если исходное соединение  $ABX_3$  имеет кубическую структуру типа перовскита или слегка искажённую перовскитоподобную, а  $AX$  – структуру типа  $NaCl$ . Структуры типа  $YbFe_2O_4$  относятся ко второму варианту составов и образуются, если состав  $ABX_3$  имеет перовскитоподобную структуру типа  $GdFeO_3$  ( $Pbnm$ ,  $Z = 4$ ), а окисел двухвалентного металла – структуру типа  $NaCl$ .

Структурный тип  $Yb_2Fe_3O_7$  реализуется по схеме:  $2YbFeO_3 + FeO = Yb_2Fe_3O_7$ . Увеличивая в составах молярную долю исходного  $ABX_3$  можно получить и более сложные структуры с  $n > 2$ .

Геометрическая область существования оксидных структур типа  $K_2MgF_4$  представлена на рис. 1. Нами исследованы кристаллохимические закономерности образования этих кристаллов и сделан прогноз новых [3-6]. В окисных системах структуры типа  $K_2MgF_4$  получаются при валентностях катионов  $A^+$  и  $A^{2+}$ . В системах, которые мы сейчас рассматриваем, валентности катионов  $A$  равны трём. В таких случаях невозможен синтез соединений  $ABCX_4$  со структурой типа  $K_2MgF_4$ . По размерам катионов  $A$  и  $B$  они возможны, но для образования их нужен блок со структурой типа  $NaCl$ . Вот это условие и определяет появление в этих составах структур типов  $YbFe_2O_4$  и  $Yb_2Fe_3O_7$  и других с большим числом слоёв атомов в пределах одной элементарной ячейки.

Синтезированные соединения типа  $YbFe_2O_4$  занимают небольшую геометрическую область, расположенную на рис. 1, ниже структур типа  $K_2MgF_4$ . Эта область на рис. 1 выделена штриховкой и более крупно – на вставке в правой части рисунка. Составы соединений в этих структурных областях различаются, в первую очередь, валентностью катионов  $A$ .

## 2. Анализ структур

### Структуры типа $\text{YbFe}_2\text{O}_4$

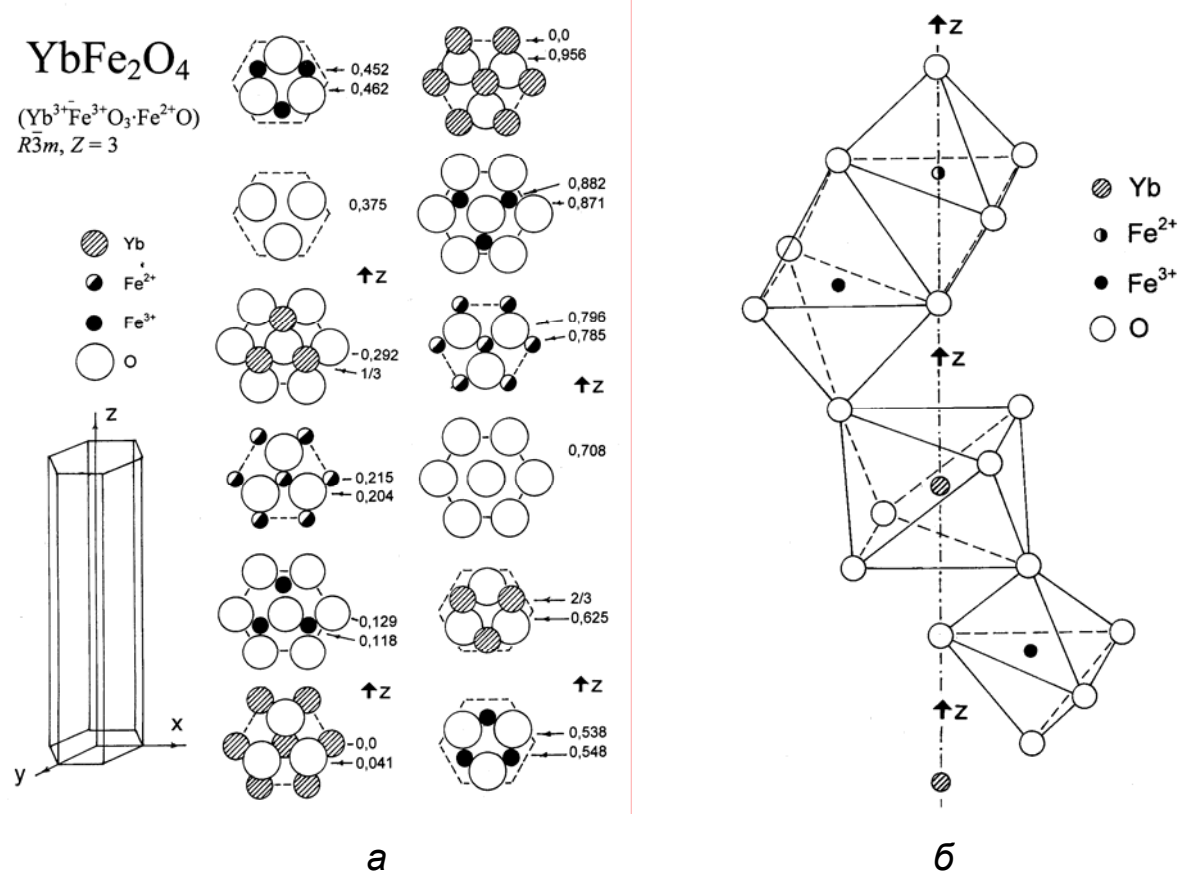
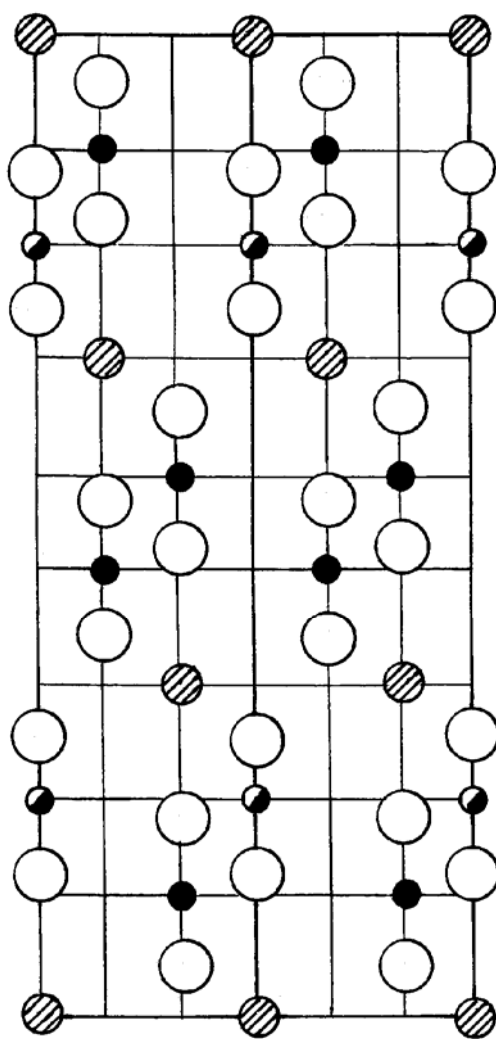


Рис. 2. Структура  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  в послойном представлении (а), в правой части рисунка её фрагмент (б).

При подготовке рисунков структур для этой публикации авторы столкнулись с принципиальной проблемой. При изображении гексагональных структур (и ромбоэдрических в гексагональной установке) в виде пространственных проекций, зрительное представление о положении некоторых атомов не совпадает с их геометрическими координатами. Рисунки структур получаются невыразительными. Поэтому рисунки структур типов  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$  приводятся в нескольких вариантах с использованием приёмов проекционного черчения. Вариант изображения структуры  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ , представленный на рис. 3, взят из работы японских авторов [7]. Этот метод прост, обладает наглядностью и может быть использован для изображения и других структур.



- Yb (B)
- O (A)
  
- Fe<sup>3+</sup> (A)
- O (B)
- O (A)
- Fe<sup>2+</sup> (B)
  
- O (B)
- Yb (A)
- O (C)
  
- Fe<sup>3+</sup> (C)
- O (A)
- O (C)
- Fe<sup>3+</sup> (A)
  
- O (A)
- Yb (C)
- O (B)
  
- Fe<sup>2+</sup> (B)
- O (C)
- O (B)
- Fe<sup>3+</sup> (C)
  
- O (C)
- Yb (B)

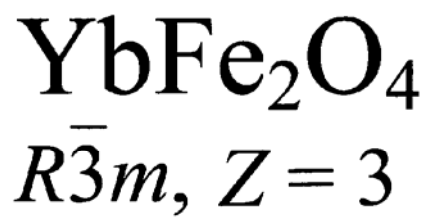
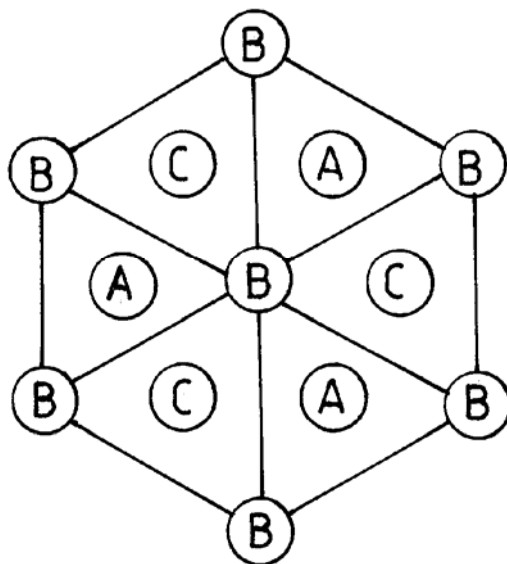


Рис. 3. Структура YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в виде двух проекций.

Кристаллическая решётка  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  ромбоэдрическая, с пространственной группой  $R3m$ ,  $Z = 1$  (3). ( $Z$  – число формульных единиц в элементарной ячейке) В гексагональной установке  $a = 3,455$ ,  $c = 25,054$  Å,  $Z = 3$  [8], в послойном изображении она приведена на рис. 2, координаты атомов в табл. 1. Процесс образования этого соединения можно представить по схеме  $\text{Yb}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}^{2-}_3 + \text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-} = \text{Yb}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-}_4 = \text{YbFe}_2\text{O}_4$  (в верхних индексах валентности ионов). Так, что соединения этих составов содержат катионы с валентностями 3+ и 2+.

Структуры исходных компонент:  $\text{YbFeO}_3$  ( $\text{LnFeO}_3$  или  $\text{ABX}_3$ ) имеют перовскитоподобную искажённую структуру с пространственной группой  $Pbnm$ ,  $Z = 4$  [9].

В структуре типа  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  координация железа уменьшилась (с октаэдрической в  $\text{YbFeO}_3$ ) до пятикратной (тригональная бипирамида). Yb (Ln) имеет КЧ = 6 – октаэдр с раздвинутыми анионами в плоскости x-y. Ориентировка октаэдров в структуре гексагонального типа, треугольные грани перпендикулярны главной оси.

Известные нам соединения этого типа представлены в табл. 2.

Таблица 1.

Координаты атомов в структуре  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ ,  $Z = 3$  [8]  
(гексагональная установка)

Атом	Позиция	№	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$x, \text{Å}$	$y, \text{Å}$	$z, \text{Å}$	
$\text{Yb}^{3+}$	3a	1	0	0	0	0	0	0	
		2	2/3	1/3	1/3	2,303	1,152	8,351	
		3	1/3	2/3	2/3	1,152	2,303	16,303	
$\text{Fe}^{2+}$	6c	4	0	0	0,215	0	0	5,387	
		5	0	0	0,785	0	0	19,667	
$\text{Fe}^{3+}$		6	2/3	1/3	0,548	2,303	1,152	13,730	
		7	2/3	1/3	0,118	2,303	1,152	2,956	
		8	1/3	2/3	0,882	1,152	2,303	22,098	
		9	1/3	2/3	0,452	1,152	2,303	11,324	
			10	0	0	0,292	0	0	7,316
$\text{O}_1$		6c	11	0	0	0,708	0	0	17,738
			12	2/3	1/3	0,625	2,303	1,152	15,659
	13		2/3	1/3	0,041	2,303	1,152	1,027	
	14		1/3	2/3	0,959	1,152	2,303	24,027	
	15		1/3	2/3	0,375	1,152	2,303	9,395	
$\text{O}_2$	6c	16	0	0	0,129	0	0	3,232	
		17	0	0	0,871	0	0	21,822	
		18	2/3	1/3	0,462	2,303	1,152	11,575	
		19	2/3	1/3	0,204	2,303	1,152	5,111	
		20	1/3	2/3	0,796	1,152	2,303	19,943	
		21	1/3	2/3	0,538	1,152	2,303	13,479	



Таблица 2.

Соединения типа  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{YbFe}^{3+}\text{O}_3 \cdot \text{Fe}^{2+}\text{O})$   
 $R\bar{3}m$ ,  $Z = 3$ , в гексагональной установке

Состав	Литература	$a$ , Å	$c$ , Å	$\rho$ (г/см <sup>3</sup> )
$\text{ErFeMgO}_4$	[11]	3,521	25,68	—
$\text{ErFeMnO}_4$	[11]	3,480	25,54	—
$\text{ErGaMgO}_4$	[11]	3,433	25,12	6,320
$\text{ErGaMnO}_4$	[11]	3,473	25,29	6,709
$\text{HoGaMnO}_4$	[11]	3,490	25,13	6,641
$\text{InAlCdO}_4$	[11, 12]	3,321	27,50	6,035
$\text{InAlCoO}_4$	[11, 12]	3,301	25,74	5,429
$\text{InAlCuO}_4$	[11]	3,316	24,36	5,788
$\text{InAlCuO}_4$	[11]	3,312	24,34	5,803
$\text{InAlMgO}_4$	[11, 12]	3,290	25,66	4,766
$\text{InAlMnO}_4$	[11, 12]	3,319	26,21	5,195
$\text{InAlZnO}_4$	[11]	3,309	26,33	5,411
$\text{InFe}_2\text{O}_4$	[11]	3,339	26,08	5,747
$\text{InFeCuO}_4$	[11]	3,374	24,94	—
$\text{InFeMnO}_4$	[12]	3,356	26,40	—
$\text{InFeZnO}_4$	[11, 12]	3,321	26,09	5,998
$\text{InGaCoO}_4$	[11]	3,309	25,05	—
$\text{InGaCuO}_4$	[11]	3,349	24,82	—
$\text{InGaFeO}_4$	[12]	3,313	26,17	
$\text{InGaMgO}_4$	[11]	3,304	25,81	5,570
$\text{InGaZnO}_4$	[11]	3,295	26,07	6,380
$\text{LuAlMnO}_4$	[11]	3,424	25,01	6,291
$\text{LuFe}_2\text{O}_4$	[11]	3,433	25,25	6,778
$\text{LuFeCoO}_4$	[11]	3,420	25,31	—
$\text{LuFeCuO}_4$	[11]	3,465	24,17	—
$\text{LuFeMgO}_4$	[11]	3,427	25,30	—
$\text{LuFeMnO}_4$	[11]	3,445	25,63	—

Состав	Литература	$a$ , Å	$c$ , Å	$\rho$ (г/см <sup>3</sup> )
LuFeZnO <sub>4</sub>	[11, 12]	3,411	25,38	—
LuGaCoO <sub>4</sub>	[11]	3,399	25,19	7,263
LuGaCuO <sub>4</sub>	[11]	3,441	24,28	7,446
LuGaFeO <sub>4</sub>	[11, 12]	3,430	25,31	7,042
LuGaMgO <sub>4</sub>	[11]	3,385	25,23	6,622
LuGaMnO <sub>4</sub>	[11]	3,427	25,82	6,895
LuGaZnO <sub>4</sub>	[11, 12]	3,400	25,25	7,369
ScAlCoO <sub>4</sub>	[11, 12]	3,247	25,19	4,221
ScAlCuO <sub>4</sub>	[11]	3,277	24,17	4,421
ScAlMgO <sub>4</sub>	[11, 12]	3,236	25,15	3,500
ScAlZnO <sub>4</sub>	[11]	3,242	25,54	4,314
ScGaCuO <sub>4</sub>	[11]	3,313	24,65	5,150
ScGaMgO <sub>4</sub>	[12]	3,272	25,62	—
ScGaZnO <sub>4</sub>	[11]	3,259	25,91	5,101
TmAlMnO <sub>4</sub>	[11]	3,459	24,91	6,076
TmFeCoO <sub>4</sub>	[11]	3,455	25,16	—
TmFeCuO <sub>4</sub>	[11]	3,497	24,08	—
TmFeMgO <sub>4</sub>	[11]	3,502	25,54	—
TmFeMnO <sub>4</sub>	[11]	3,469	25,56	—
TmFeZnO <sub>4</sub>	[11, 12]	3,449	25,28	6,774
TmFeZnO <sub>4</sub>	[11]	3,450	25,24	6,778
TmGaCoO <sub>4</sub>	[11]	3,437	25,09	7,017
TmGaCuO <sub>4</sub>	[11]	3,472	24,16	7,230
TmGaFeO <sub>4</sub>	[11, 12]	3,466	25,07	6,847
TmGaMgO <sub>4</sub>	[11]	3,416	25,10	6,410
TmGaMnO <sub>4</sub>	[11]	3,456	25,69	6,702
TmGaZnO <sub>4</sub>	[11, 12]	3,430	25,06	7,179
YbAlMnO <sub>4</sub>	[11]	3,447	24,97	6,182
YbFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[8, 12]	3,455	25,054	—

Состав	Литература	a, Å	c, Å	ρ (г/см <sup>3</sup> )
YbFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[11]	3,455	25,10	—
YbFeCoO <sub>4</sub>	[11]	3,429	25,19	—
YbFeCuO <sub>4</sub>	[11]	3,480	24,10	—
YbFeMgO <sub>4</sub>	[11]	3,429	25,16	—
YbFeMnO <sub>4</sub>	[11]	3,456	25,61	—
YbFeZnO <sub>4</sub>	[11, 12]	3,425	25,28	—
YbGaCoO <sub>4</sub>	[11]	3,416	25,08	7,185
YbGaCuO <sub>4</sub>	[11]	3,460	24,17	7,360
YbGaFeO <sub>4</sub>	[11, 12]	3,447	25,18	6,972
YbGaMgO <sub>4</sub>	[11]	3,399	25,13	6,557
YbGaMnO <sub>4</sub>	[11]	3,443	25,70	6,827
YbGaZnO <sub>4</sub>	[11, 12]	3,415	25,09	7,314
YFeMnO <sub>4</sub>	[11]	3,496	25,45	—
YFeZnO <sub>4</sub>	[12]	3,489	25,20	—
YGaMnO <sub>4</sub>	[11]	3,467	25,29	5,251

### Структуры типа Yb<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

Таблица 3.

Структуры типа Yb<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, (2Yb<sup>3+</sup>Fe<sup>3+</sup>O<sub>3</sub>·Fe<sup>2+</sup>O) P6<sub>3</sub>/mmc, Z = 2.

Представитель	Литература	a, Å	c, Å	ρ (г/см <sup>3</sup> )
In <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> CuO <sub>7</sub>	[11]	3,351	28,87	—
In <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> CuO <sub>7</sub>	[11]	3,331	28,69	—
In <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> ZnO <sub>7</sub>	[11]	3,308	29,49	6,494
In <sub>2</sub> GaFeCuO <sub>7</sub>	[11]	3,342	28,81	—
Lu <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	[11]	3,452	28,41	7,128
Lu <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	[11]	3,455	28,44	—
Sc <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> CuO <sub>7</sub>	[11]	3,303	28,12	5,061
Yb <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	[13]	3,476	28,43	—
Yb <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	[11]	3,470	28,45	7,003
Yb <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	[11]	3,472	28,33	7,024

Кристаллы типа  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$  (см. табл. 3 и рис. 4) имеют строение, подобное структуре типа  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ . Элементарную ячейку также можно представить чередованием слоёв, состоящих из октаэдров  $\text{YbO}_6$  и тригональных бипирамид  $\text{FeO}_5$ . Только бипирамиды с  $\text{Fe}^{2+}$  расположены одиночными слоями, а катионы  $\text{Fe}^{3+}$  находятся в сдвоенных бипирамидах.

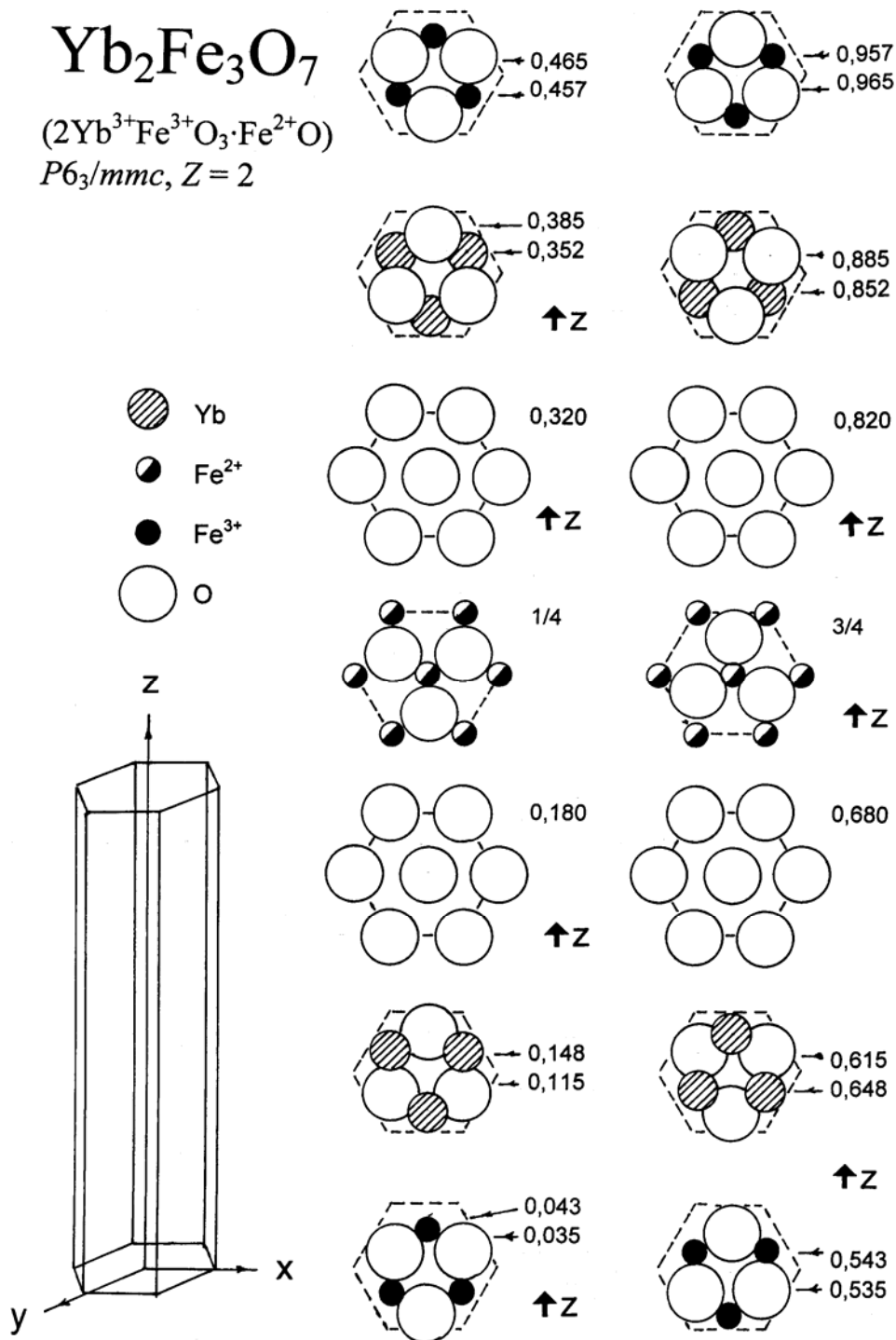
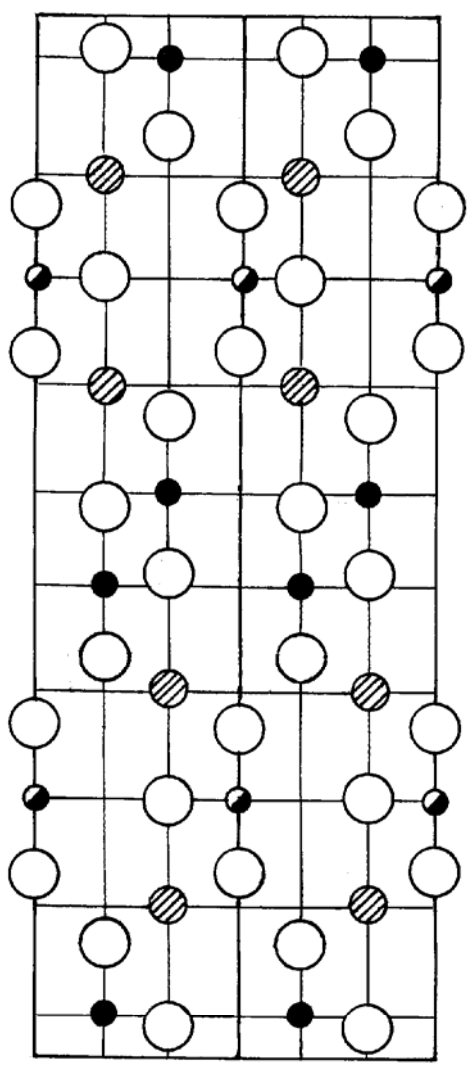
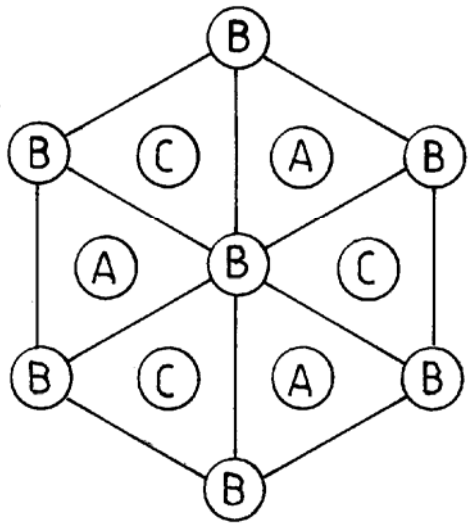


Рис. 4. Структура типа  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$  в послойном изображении



Fe 3+ (C); O (A)  
 O (C)  
 Yb (A)  
 O (B)  
 Fe 2+ (B); O (A)  
 O (B)  
 Yb (A)  
 O (C)  
 Fe 3+ (C); O (A)  
 Fe 3+ (A); O (C)  
 O (A)  
 Yb (C)  
 O (B)  
 Fe 2+ (C); O (A)  
 O (B)  
 Yb (A)  
 O (C)  
 Fe 3+ (A); O (C)



$\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$   
*P6<sub>3</sub>/mmc, Z = 2*

Рис. 5. Структура  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$  в виде двух проекций.

На рис. 2 – 4 (при послойном изображении структур) размеры ионов примерно соответствуют значениям ионных радиусов по Шеннону [14]. На основании рис. 2 и 4 можно сделать вывод, что анионы в этих структурах в плоскости  $x$ - $y$  не соприкасаются (как в структуре типа NaCl). Соприкосновение их есть только с катионами. Параметр элементарной ячейки в плоскости  $x$ - $y$  в основном определяется размерами катионов  $V^{2+}$ . Остальные катионы имеют возможность подстраиваться.

При нечётном числе атомов лантаноидов в общей формуле соединения реализуется структура с пространственной группой  $R3m$ , при чётном –  $P6_3/mmc$ .

В бипирамиде катион  $V^{3+}$  немного смещён из плоскости анионного треугольника вдоль оси  $z$ . Для  $YbFe_2O_4$  это смещение составляет 0,28 Å, начинается образование тетраэдра. В  $Yb_2Fe_3O_7$  это смещение меньше 0,228 Å. Двухвалентный катион в этой структуре находится точно в плоскости треугольника. В бипирамиде координация с пятикратной легко может смениться на тетраэдрическую.

Слоистость в расположении координационных полиэдров в структурах типов  $YbFe_2O_4$  и  $Yb_2Fe_3O_7$  выражена не так чётко, как в слоистых перовскитоподобных структурах (СЛПС) [6]. И в них трудно определить пакеты и блоки. Образование новой структуры происходит с реконструктивной перестройкой исходных фаз.

### 3. Прогноз новых соединений

Из табл. 1 видно, что в структурах типа  $YbFe_2O_4$  все атомы вдоль оси  $z$  имеют свободные параметры координат. В этом заложена приспособляемость кристаллической решётки под размеры атомов.

Метод анализа структур на основе структурных данных исходных компонент использовался нами и оправдал себя [5, 6]. Рассматриваемые структуры получаются, если исходное соединение  $A^{3+}B^{3+}O_3$  имеет искажённую перовскитоподобную структуру типа  $GdFeO_3$  ( $Pbnm$ ,  $Z = 4$ ), а компонент  $V^{2+}O^{2-}$  – типа NaCl. Первые структуры реализуются для большинства редкоземельных элементов и окислы двухвалентных металлов имеют решётки типа NaCl. Проблема только во взаимном согласовании размеров катионов, чтобы получить нужные структуры.

Образование структур типа  $YbFe_2O_4$  и  $Yb_2Fe_3O_7$  наиболее вероятно в оксидных системах. Поскольку при образовании рассматриваемых структур (по сравнению с исходными составами) у всех катионов пони-

жается координационное число, то при прогнозе новых представителей нужно учитывать эту способность атомов. Исходя из величин ионных радиусов по Шеннону [14], на это должны быть способны (в основном) катионы  $B^{3+} = Fe, Mn, Ga, Al$ . С большинством из этих атомов и известны синтезированные соединения (см. табл. 2, 3). Из  $B^{2+}$  вероятны:  $Ni, Co, Fe, Mn, Cu, Mg$ . КЧ = 6 могут иметь все редкоземельные элементы,  $La, Y, Sc, Ti$ . По геометрическим параметрам подходят  $B^{3+} = V, Cr$ , но синтез соединений с участием их может быть сложным. Поэтому такие составы пока рассматривать не будем

В структурах типа  $YbFe_2O_4$  размеры параметров элементарных ячеек не сильно различаются (табл. 2), 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  $a_{max} \sim 3,6 \text{ \AA}$ . Это значение максимального параметра соответствует  $R_A \sim 0,95 \text{ \AA}$ . Значит область существования структур типа  $YbFe_2O_4$  может быть ограничена этой величиной. Будем считать, что наиболее вероятны новые соединения при  $R_A \leq 0,9 \text{ \AA}$ , но они возможны и при  $R_A = 0,90 \div 0,95 \text{ \AA}$ . Набор прогнозируемых соединений с участием  $Ti^{3+}$  мы ограничили ферритами, т.к. с трёхвалентным таллием известно только одно соединение  $TiFeO_3$  с ромбической структурой, а с  $Mn, Ga, Al$  их нет. Соединений с трёхвалентным марганцем пока неизвестно, но они вполне возможны (см. табл. 4).

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 [6] показал, что синтез многослойных слоистых перовскитоподобных структур вероятнее в тех составах, где уже получены однослойные представители. В этих системах взаимные размеры пакетов и блоков наиболее согласованы между собой. Хочется надеяться, что эта закономерность проявится и в рассматриваемых системах.

Таблица 4

Прогноз соединений со структурой типа  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{B}^{2+}\text{O}^{2-}_4$ )

	$\text{B}^{3+} \rightarrow$	$\text{Fe} \text{ (3+)} \text{ (0,58 \text{ \AA})}$					
	$\text{B}^{2+} \rightarrow$	Co	Fe	Mn	Cu	Zn	Mg
	$R_{\text{B}^{2+}} \rightarrow$	0,67	0,63	0,75	0,65	0,68	0,66
$\text{A}^{3+} \downarrow$	$R_{\text{A}^{3+}} \downarrow (\text{\AA})$						
La	1,032						
Y	0,900		◆	◆		◆	
Sc	0,745						
Tl	0,885						
In	0,80		◆	◆	◆	◆	
Ce	1,01						
Pr	0,99						
Nd	0,983	$\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{B}^{2+}\text{O}^{2-}_4$					
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



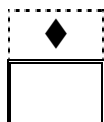
Составы, в которых возможно образование новых соединений



Таблица 4 (продолжение)

Прогноз соединений со структурой типа  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{B}^{2+}\text{O}^{2-}_4$ )

	$\text{B}^{3+} \rightarrow$	Mn (3+) (0,58 Å)					
	$\text{B}^{2+} \rightarrow$	Co	Fe	Mn	Cu	Zn	Mg
	$R_{\text{B}^{2+}} \rightarrow$	0,67	0,63	0,75	0,65	0,68	0,66
$\text{A}^{3+} \downarrow$	$R_{\text{A}^{3+}} \downarrow (\text{Å})$						
La	1,032						
Y	0,900						
Sc	0,745						
Tl	0,885						
In	0,80						
Ce	1,01						
Pr	0,99						
Nd	0,983	$\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{B}^{2+}\text{O}^{2-}_4$					
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						



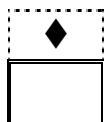
◆ Соединения известны

□ Составы, в которых возможно образование новых соединений

Таблица 4 (продолжение)

Прогноз соединений со структурой типа  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{B}^{2+}\text{O}^{2-}_4$ )

	$\text{B}^{3+} \rightarrow$	Ga (3+) (0,55 Å)					
	$\text{B}^{2+} \rightarrow$	Co	Fe	Mn	Cu	Zn	Mg
	$R_{\text{B}^{2+}} \rightarrow$	0,67	0,63	0,75	0,65	0,68	0,66
$\text{A}^{3+} \downarrow$	$R_{\text{A}^{3+}} \downarrow (\text{Å})$						
La	1,032						
Y	0,900			◆			
Sc	0,745				◆	◆	◆
Tl	0,885						
In	0,80	◆	◆	◆	◆	◆	◆
Ce	1,01						
Pr	0,99						
Nd	0,983	$\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{B}^{2+}\text{O}^{2-}_4$					
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	◆	◆	◆	◆	◆	◆



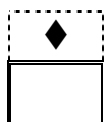
◆ Соединения известны

□ Составы, в которых возможно образование новых соединений

Таблица 4 (продолжение)

Прогноз соединений со структурой типа  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{B}^{2+}\text{O}^{2-}_4$ )

	$\text{B}^{3+} \rightarrow$	Al (3+) (0,48 Å)					
	$\text{B}^{2+} \rightarrow$	Co	Fe	Mn	Cu	Zn	Mg
	$R_{\text{B}^{2+}} \rightarrow$	0,67	0,63	0,75	0,65	0,68	0,66
$\text{A}^{3+} \downarrow$	$R_{\text{A}^{3+}} \downarrow (\text{Å})$						
La	1,032						
Y	0,900						
Sc	0,745	◆			◆	◆	◆
Tl	0,885						
In	0,80	◆		◆	◆	◆	◆
Ce	1,01						
Pr	0,99						
Nd	0,983	$\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{B}^{2+}\text{O}^{2-}_4$					
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			◆			



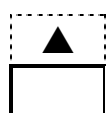
◆ Соединения известны

□ Составы, в которых возможно образование новых соединений

Ассортимент прогнозируемых соединений типа  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$  мы пока ограничили  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$ , основываясь на шести известных составах (см. табл. 5).

Таблица 5  
Прогноз соединений со структурой типа  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$  ( $\text{A}^{3+}_2\text{B}^{3+}_2\text{B}^{2+}\text{O}^{2-}_7$ )

	$\text{B}^{3+} \rightarrow$	Fe (3+) (0,58 Å)					
	$\text{B}^{2+} \rightarrow$	Co	Fe	Mn	Cu	Zn	Mg
	$R_{\text{B}^{2+}} \rightarrow$	0,67	0,63	0,75	0,65	0,68	0,66
$\text{A}^{3+} \downarrow$	$R_{\text{A}} \downarrow (\text{Å})$						
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	$\text{A}^{3+}_2\text{B}^{3+}_2\text{B}^{2+}\text{O}^{2-}_7$					
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		▲				

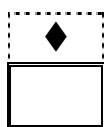


▲ Соединения известны

□ Составы, в которых возможно образование новых соединений

Таблица 5 (продолжение)  
 Прогноз соединений со структурой типа  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$  ( $\text{A}^{3+}_2\text{B}^{3+}_2\text{B}^{2+}\text{O}^{2-}_7$ )

	$\text{B}^{3+} \rightarrow$	Ga (3+) (0,55 Å)					
	$\text{B}^{2+} \rightarrow$	Co	Fe	Mn	Cu	Zn	Mg
	$R_{\text{B}^{2+}} \rightarrow$	0,67	0,63	0,75	0,65	0,68	0,66
$\text{A}^{3+} \downarrow$	$R_{\text{A}} \downarrow (\text{Å})$						
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	$\text{A}^{3+}_2\text{B}^{3+}_2\text{B}^{2+}\text{O}^{2-}_7$					
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

Подобные структуры известны и с большим числом слоёв ( $n$ ).

$\text{Yb}_3\text{Fe}_4\text{O}_{10}$   $R3m$ ,  $Z = 3$  ( $n = 3$ ),  $a = 3,490$ ,  $c = 60,79$  Å;

$\text{Yb}_4\text{Fe}_5\text{O}_{13}$   $P6_3/mmc$ ,  $Z = 2$  ( $n = 4$ ),  $a = 3,503$ ,  $c = 53,03$  Å [13, 15, 16].

## 4. Заключение

Из таблиц 4 и 5 видно, что можно синтезировать более 130 новых соединений типа  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  и около 90 соединений типа  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ . Но число вероятных новых соединений значительно больше. В средней части табл. 4 и 5 расположены элементы  $\text{Ce} \div \text{Dy}$  и  $\text{La}$ . Их радиусы больше радиуса катиона  $\text{Ho}^{3+}$ , для которого известна структура типа  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ , всего на 0,1 Å. Так, что новых кристаллов можно синтезировать в несколько раз больше числа прогнозируемых в данной публикации. И есть вероятность синтеза новых соединений с числом октаэдрических слоёв в пределах одной элементарной ячейки больше четырёх.

Синтез соединений производился из окислов при температурах  $1200^\circ\text{C} \div 1450^\circ\text{C}$  [12, 13]. Монокристаллы  $\text{ErFe}_2\text{O}_4$  выращивались методом плавающей зоны [17].

Чем могут быть привлекательны рассмотренные кристаллы?

Структуры и физические свойства их ещё мало изучены. Нам известны всего три работы по исследованию физических свойств кристаллов:  $\text{ErFe}_2\text{O}_4$  [17],  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  [7],  $\text{LuFeCoO}_4$  [18].

Координация катионов в структурах оригинальная. Октаэдры и бипирамиды расположены слоями. Сочетание валентностей катионов  $2+$  и  $3+$  реализуется тоже по разному. В структурах типа  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  катионы  $\text{B}^{2+}$  и  $\text{B}^{3+}$  упорядочены и расположены в соседних слоях тригональных бипирамид. В структурах типа  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$  они тоже упорядочены, но в сдвоенных слоях бипирамид находятся трёхвалентные катионы, а двухвалентные расположены одиночными слоями при  $z/c = 1/4$  и  $3/4$ . Т.е. В этих двух структурных типах и, видимо, во всех последующих по числу слоёв, при пространственных группах  $R3m$   $P6_3/mmc$ , наблюдается разное расположение катионов  $\text{B}^{2+}$  и  $\text{B}^{3+}$  в структуре. Может быть эта особенность строения поможет выявить какие-то оригинальные физические свойства.

Среди прогнозируемых составов могут быть синтезированы новые лазерные кристаллы. Например:  $\text{YGaMgO}_4$ ,  $\text{YAlMgO}_4$  и их многослойные аналоги. Структуры таких кристаллов имеют большие расстояния между позициями  $\text{A} - \text{A}$ , большие объёмы элементарных ячеек, и в них может входить редкоземельный активатор, например, неодим.

## 5. Список литературы

1. **Ruddlesden S.N., Popper P.** New compounds of the  $K_2NiF_4$  type. // *Acta Cryst.* 1957. V. 10. № 6. P. 538–539.
2. **Ruddlesden S.N., Popper P.** The compound  $Sr_3Ti_2O_7$  and its structure. // *Acta Cryst.* 1958. V. 11. № 1. P. 54–55.
3. **Безносиков Б.В., Александров К.С.** Кристаллохимия и структуры ожидаемых соединений  $A_2BX_4$ . // *Кристаллография.* 1985. Т. 30, № 3. С. 509–512 и № 5. С. 919–926.
4. **Безносиков Б.В., Александров К.С.** Перовскитоподобные кристаллы ряда Руддлесдена-Поппера. Красноярск. Препринт № 786 Ф. Ин-т физики СО РАН. 1998. 48с.
5. **Безносиков Б.В., Александров К.С.** Перовскитоподобные кристаллы ряда Руддлесдена-Поппера. // *Кристаллография.* 2000. Т. 45, № 5. С. 864–870.
6. **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.
7. **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, № 5. P. 1526–1532.
8. **Kato K., Kawada L., Kimizuka N., Katzura T.** Die Kristallstruktur von  $YbFe_2O_4$ . // *Z. Kristallogr.* 1975. Bd. 141, № 3/4. S. 314–320.
9. **Marezio M., Remeika J.P., Dernier P.D.** The crystal chemistry of the rare earth orthoferrites. // *Acta Cryst.* 1970. V. B26, № 12. P. 2008–2022.
10. **Александров К.С., Безносиков Б.В.** Перовскитоподобные кристаллы. Новосибирск: Наука. – Сибирское предприятие РАН. 1997. – 261 с.
11. **JCPDS** – International Centre for Diffraction Data. 1997. v. 1.30.
12. **Kimizuka N., Monri T.** Structural classification of  $RAO_2(MO)_n$  compounds (R = Sc, In, Y, or lanthanides; A = Fe(III), Ga, Cr, or Al; M = divalent cation; n = 1–11). // *J. Solid State Chem.* 1989. V. 78. P. 98–107.
13. **Kimizuka N., Monri T., Nakamura M.** Compounds which have  $In-FeO_3(ZnO)_m$ -type structures (m = integer). // *J. Solid State Chem.* 1989. V. 81. P. 70–77.

14. **Shannon R.D.** // Acta Cryst. 1976. V. A32, № 5. P. 751–767.
15. **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, № 5. P. 1620–1621.
16. **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. 1979. V. B35, № 5. P. 561–564.
17. **Ikeda N., Kohn K., Kito H., Akimitsu J., Siratori K.** Anisotropy of dielectric dispersion in  $\text{ErFe}_2\text{O}_4$  single crystal. // J. Phys. Soc. Japan. 1995. V. 64, № 4. P. 1371–1377.
18. **Sunaga T., Tanaka M., Sakai N., Tsunoda Y.** Mössbauer study on a triangular lattice antiferromagnet  $\text{LuFeCoO}_4$ . // J. Phys. Soc. Japan. 2001. V. 70, № 12. P. 3713–3718.

Ответственный за выпуск Б.В. Безносиков

Подписано в печать 06.06.2006. Гарнитура “Arial”

Уч. изд. л. 1,5. Заказ № 19. Тираж 50 экз.

Отпечатано в типографии

Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН

660036. Красноярск. Академгородок.