

Кристаллохимия и прогноз соединений типа браунмиллерита

Б. В. Безносиков, К. С. Александров

Проведен кристаллохимический анализ слоистых структур типа браунмиллерита с общей химической формулой $A_{n+1}B_nV'O_{3n+2}$, где А, В, В' — катионы, О — кислород, n — число октаэдрических слоёв в элементарной ячейке. Структуры представляют собой взаимную упаковку октаэдрических и тетраэдрических анионных слоёв. Результаты прогноза показывают, что можно синтезировать порядка сотни новых соединений с $A = Ca, Sr$. Возможен синтез родственных соединений с многослойными структурами [1].

Введение

Характерные магнитные свойства соединений типа браунмиллерита вызывают в последнее время большой интерес у исследователей [2–4]. Внимание к этим кристаллам привлечено в связи с обнаружением эффекта колоссального магнетосопротивления, который известен для ряда марганцевых перовскитов и слоистых перовскитоподобных кристаллов [5]. Магнетосопротивление — это изменение электрического сопротивления при приложении внешнего магнитного поля. Если электрическое сопротивление изменяется в магнитном поле на несколько порядков, этот эффект называют колоссальным магнетосопротивлением.

Задача настоящей работы — анализ структур известных соединений и прогноз на этой основе новых представителей семейства, которые могли бы заинтересовать исследователей, прежде всего, специалистов по физике магнитных явлений.

Анализ структур

Браунмиллерит — минерал состава $Ca_2(Fe,Al)O_5$, имеет ромбическую кристаллическую решётку: $Pcmn$, $a = 5,567$, $b = 14,52$, $c = 5,349$ Å $Z = 4$ (синтетический) [6].

В обзоре [5] сказано, что “для большинства браунмиллеритов рассматривают три варианта пространственной симметрии, отвечающие раз-

личным способам упорядочения тетраэдрических цепей разной конфигурации”, а именно: $Pnma, Imma, I2mb$. Первый вариант структуры представлен на рис. 1. Пространственные группы этих кристаллов составляют последовательность:

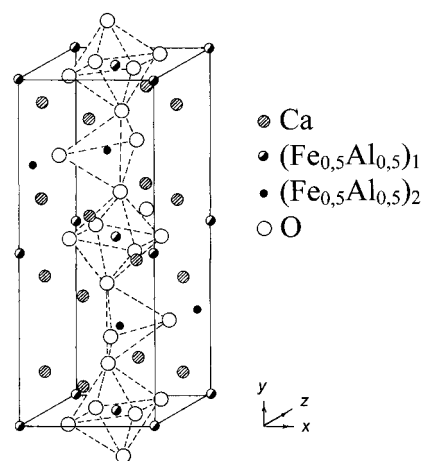
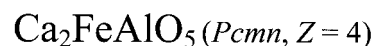
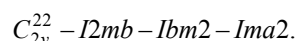
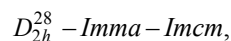
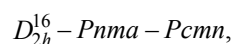


Рис. 1. Структура браунмиллерита $Ca_2(Fe,Al)O_5$ [10, 11]. Z — число формульных единиц в элементарной ячейке.

Эти три структуры можно отнести к единому семейству, как это принято для перовскитоподобных соединений. Структурный тип браунмиллерита должен иметь пространственную группу D_{2h}^{16} , как это было определено для самого минерала. Тогда фазы с пространственными группами D_{2h}^{28} и C_{2v}^{22} будут подобными браунмиллериту (браунмиллеритоподобными). Существует визуальное подобие между структурами [1]. Относительные значения координат атомов для фаз $Pcmm$ и $Ibm2$ близки независимо от симметрии решётки.

Если рассматривать структуру браунмиллерита как производную от перовскита, то она должна получиться при недостатке анионов в последней. Но в стехиометрическом составе браунмиллеритов суммы зарядов катионов и анионов сбалансированы. Все точки пространственной группы $Pcmm$ (8d, 4a, 4c)

заняты атомами полностью, пустых позиций нет. Так, что анионных вакансий [7, 8], как таковых, при этой пространственной группе, в структуре нет. В структуре браунмиллерита в тетраэдрическом слое есть пустоты, но это не вакансии. Анионные вакансии могут появляться, если число анионов в химической формуле соединения меньше пяти. Дополнительные же анионы в составе обязаны увеличению валентности катионов. Анионные вакансии в родственных многослойных структурах вносятся пакетами типа В (см. далее) или появляются при отклонении состава от стехиометрического.

Координационная формула браунмиллерита $A_2^{VIII+I}B^VI B^IV O_5$ (в верхних индексах координационные числа). Катион В находится в октаэдре, катион В' — в тетраэдре. Октаэдры с тетраэдрами соединены вершинами. В Ca_2FeAlO_5 ($Pcmm, Z=4$) [9, 10] (рис. 1),

Таблица

Предполагаемые области образования структур типа браунмиллерита

Составы с А = Са												
$B^{VI} \downarrow$	$R_B(\text{Å}) \downarrow$											
Tl	0,885											
In	0,80											
Ti	0,67											
Mn	0,645	+						+		+		
Fe	0,645	+					+			+		
V	0,640											
Cr	0,615											
Co	0,61											
Ni	0,60											
Cu	0,54									+		
Al	0,535	+										
	$B^{IV} \rightarrow$	0,39	0,45*	0,46*	0,46*	0,49*	0,49	0,50*	0,52	0,47	0,62	0,75
	$R_B(\text{Å}) \rightarrow$	Al	Ni	Co	Cr	V	Fe	Mn	Ti	Ga	In	Tl

Составы с А = Sr												
$B^{VI} \downarrow$	$R_B(\text{Å}) \downarrow$											
Tl	0,885											
In	0,80										+	
Ti	0,67											
Mn	0,645									+		
Fe	0,645						+					
V	0,640											
Cr	0,615											
Co	0,61											
Ni	0,60											
Cu	0,54									+		
Al	0,535											
	$B^{IV} \rightarrow$	0,39	0,45*	0,46*	0,46*	0,49*	0,49	0,50*	0,52*	0,47	0,62	0,75
	$R_B(\text{Å}) \rightarrow$	Al	Ni	Co	Cr	V	Fe	Mn	Ti	Ga	In	Tl

Обозначения:

+

Соединения синтезированы

▬

Вероятная область образования новых соединений

▬

Браунмиллериты маловероятны

Значения радиусов (R_B) по системе Шеннона [16], значения радиусов, отмеченные звёздочкой, получены интерполяцией.

в октаэдрической позиции находятся $\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ и такой же состав $\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ — в тетраэдрической позиции. По данным других авторов [11] в таком же кристалле в октаэдрической позиции — состав $\text{Fe}_{0,76}\text{Al}_{0,24}$, в тетраэдрической — $\text{Fe}_{0,24}\text{Al}_{0,76}$. Пространственная группа структуры — *Ibm2*, $Z=4$. В работе [12] подобное изменение структуры в составах $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ объясняют уменьшением размера Al^{3+} по отношению к Fe^{3+} .

При пространственной группе *Imcm* (= *Imma*) для $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$ [2] имеет место удвоенное число близко расположенных позиций для атомов Ga и O(3). Такая ситуация встречается в слоистых перовскитоподобных структурах [13, 14]. Это значит, что либо структура определена неточно, либо эти атомы в кристаллической решётке реориентируются. В такой структуре возможна низкотемпературная фаза с полным упорядочением атомов. Косвенным подтверждением этому может служить наличие моноклинной фазы в $\text{Ba}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ [6].

В работе [15] исследовали кристаллы $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, выращенные из расплава. При комнатной температуре их пространственная группа — *Pnma*, выше 963 К — *Imma*. При 1100 К обнаружена новая несоразмерно модулированная фаза (*Imma*), так что в кристаллах семейства браунмиллерита возможны структурные фазовые переходы.

Прогноз новых кристаллов

В известных соединениях позиции А в структурах заняты в основном двумя катионами: Ca^{2+} и Sr^{2+} , реже — Ba^{2+} . В позициях В и В' представлены катионы средней величины с ионными радиусами по системе Шеннона [16] от 0,39 до 0,80 Å. Взаимные размеры ионов В и В' в каждом конкретном составе должны быть такими, чтобы катионы хорошо себя "чувствовали" как в октаэдрическом, так и в тетраэдрическом кислородном окружении. Ситуация подобна шпинельным структурам.

Поэтому одним из признаков для определения вероятных катионов В и В' в новых браунмиллеритах можно считать способность атомов средней величины к образованию шпинелей. Даже некоторые оксиды: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , использовавшиеся для синтеза браунмиллеритов, способны образовывать шпинельные фазы. Ряд полуторных оксидов, в том числе и перечисленные выше, имеют октаэдрические структурные фазы типа корунда. Более крупные катионы (Mn^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+}), участвующие в образовании браунмиллеритов, в полуторных оксидах имеют структуры типа Mn_2O_3 . Если использовать эти "наследственные" признаки, то можно ожидать

получение новых браунмиллеритов с участием некоторых редкоземельных элементов.

При образовании кристаллической решётки браунмиллерита из кубической структуры типа перовскита часть октаэдров превращается в тетраэдры. При такой перестройке расстояние между катионами В и В' сократится примерно на 23%. Это сокращённое расстояние может оказаться препятствием для образования структур типа браунмиллерита в составах с валентными комбинациями катионов (2+/4+), (1+/5+), так как в этом случае сильно возрастёт отталкивание между высокочарядными катионами соседних полиэдров.

Предполагаемая область образования структур семейства браунмиллерита представлена в таблице для составов с А = Ca и Sr. В строках расположены катионы, образующие октаэдры, в столбцах — образующие тетраэдры. На пересечении строки и столбца — состав известного или прогнозируемого соединения. Границы областей проведены, в первую очередь, с учётом составов известных браунмиллеритов. Исключены: строки с Ga^{3+} , он образует тетраэдры, и столбцы с Cu^{3+} , для меди не характерна тетраэдрическая кислородная координация. Ей присущи либо квадрат, либо тетрагональная призма. Некоторые составы в пределах выделенной области отмечены, как маловероятные для образования браунмиллеритов. Основанием для этого послужили примеры структур соединений $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ [17], $\text{Sr}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ [18], $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ [6].

В структуре $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ (*Pbam*, $Z = 2$ [17]) и $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ [6] для образования плотноупакованной октаэдрической структуры недостаточно анионов. Структуры содержат пустоты. Координационное число стронция равно десяти, медь реализует два варианта пятикратного кислородного окружения. В этих структурах медь как бы поделила (усреднила) октаэдр с тетраэдром и окружение её получилось пятикратным.

Из таблицы видно, что число вероятных составов для синтеза новых браунмиллеритов с А = Ca, Sr достаточно большое. Поскольку известны браунмиллериты с барием: $\text{Ba}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [19], то вероятен синтез и других [19], близких по составам соединений, например $\text{Ba}_2\text{TlPnO}_5$.

Прафазой структуры браунмиллерита следует считать комбинацию пакета А1 с блоком Т1 (рис. 4).

Известны два десятка многослойных соединений, которые представляют собой результат реализации прафаз Т1/В2 и Т1/В4 [20, 21]. А если синтезированы соединения СЛПС с пакетами В2 и В4 (рис. 2), то новые кристаллы возможны (по меньшей мере) и с пакетами В3.

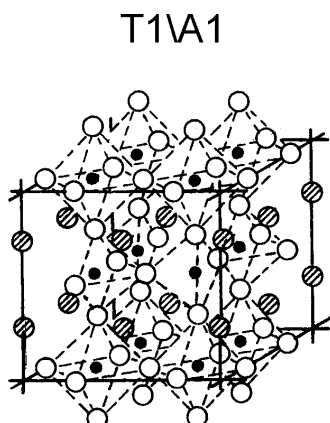


Рис. 2. Прафаза структуры типа браунмиллерита.

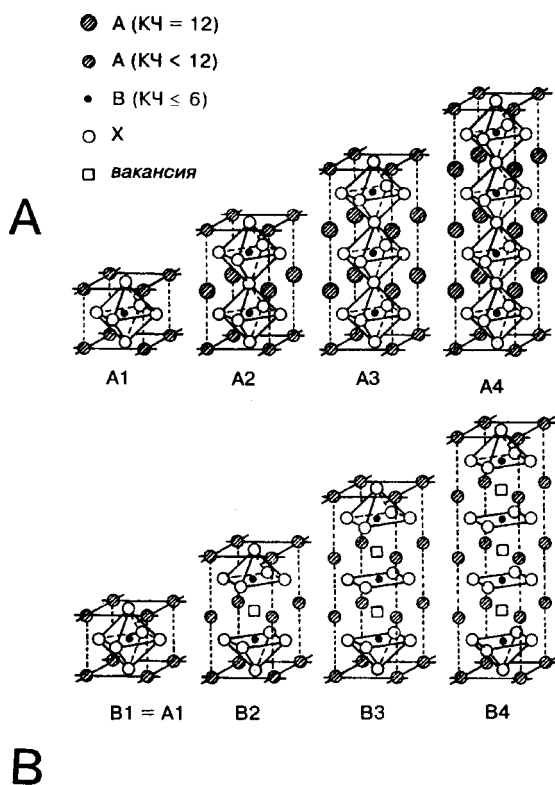


Рис. 3. Часть перовскитоподобных пакетов типов А и В.

По строению граничных плоскостей блок T1 (рис.4) согласуется с пакетами типов А и типов В. Ис с упаковочной позиции, при совпадении расстояний между атомами на граничных плоскостях пакетов А, В и блоков T1 возможно существование многослойных структур. Известно несколько пакетов типа А и более десяти пакетов типа В [14] с числом

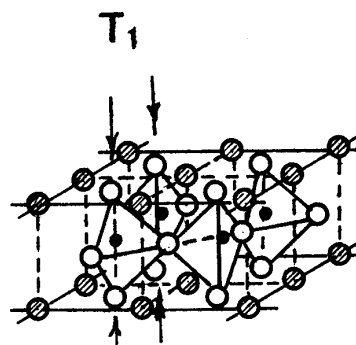


Рис. 4. Блок типа T1.

перовскитоподобных слоёв от одного до шести, с разными вариантами расположения анионных вакансий. Исходя из общей химической формулы соединений $A_{n+1}B_nV'O_{3n+2}$, можно представить формулы слоистых аналогов.

Все известные многослойные соединения содержат медь. Это определялось поиском новых высокотемпературных сверхпроводников и способностью меди к пятикратному кислородному окружению. Число новых соединений этого типа можно увеличить, заменив катионы в тетраэдрах структур (Ga, Co) на Al, Fe, Mn.

Заключение

Результаты анализа показывают, что число кристаллов семейства браунмиллерита можно увеличить в несколько раз. Можно синтезировать порядка сотни новых однослойных соединений с $A = Ca, Sr$, в том числе 10–12 с марганцем и некоторых соединений с барием. Возможен синтез родственных соединений с многослойными структурами. В статье не приводится перечень возможных составов многослойных структур, родственных браунмиллеритам, но пример результатов синтеза соединений с многослойными перовскитоподобными структурами [13, 14] свидетельствует о том, что можно получить их большое количество.

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).

Литература

- 1 Безносиков Б.В., Александров К.С. Кристаллы типа браунмиллерита (Кристаллохимия, прогноз новых

- соединений). Препринт № 840 Ф, Красноярск, Институт физики СО РАН, 2007, 28 с. <http://www.kirensky.ru> (раздел “препринты”).
2. Pomjakushin V.Yu., Balagurov A.M., Elzhov T.V. et al. Phys. Rev. B, 2002, v. 66, p. 184412 (13).
 3. Wight A.J., Palmer H.M., Anderson P.A., Greaves C. J. Mater. Chem., 2002, v. 12, p. 978.
 4. Battle P.D., Bell A.M., Blundell S.J. et al. J. Solid State Chem., 2002, v. 167, p. 188.
 5. Абакумов А.М., Розова М.Г., Антипов Е.В. Успехи химии. 2004, т. 73, № 9, с. 917 – 931.
 6. ICDD PDF-2. Database International Centre of Diffraction Data. Powder Diffraction File (1 – 47). 1997.
 7. Современная кристаллография (в четырёх томах). Том 2. Структура кристаллов. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. М.: Наука, 1979, 360 с.
 8. Физика твёрдого тела: энциклопедический словарь. Киев: Наукова думка. Т. 2. 1998, 664 с.
 9. Bertaut E.F., Blum P., Sagnieres A. Acta Cryst., 1959, v.12, no. 2, p. 149 – 159.
 10. ICSD/Retrieve 2.01, by Dr. Michael Berndt. 1990–97. 1997, Jun 14.
 11. Colville A.A., Geller S. Acta Cryst., 1971, v. B24, no. 12, p. 2311 – 2315.
 12. Redhammer G.J., Tippelt G., Roth G., Amthauer G. Amer. Miner. 2004, v. 89, no. 2 – 3, p. 405 – 420.
 13. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскито-подобные кристаллы. (Иерархия структур, многообразии физических свойств, возможности синтеза новых соединений). Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН. 1997.–216 с.
 14. 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.
 15. Krüger H., Kahlenberg V. Acta Cryst., 2005, v. B61, no. 6, p. 656 – 662.
 16. Shannon R.D. Acta Cryst., 1976, v. A32, no. 5, p.751 – 767.
 17. Chen B.-H., Walker D., Scott B.A., Mitri D.B. J. Solid State Chem., 1996, v. 121, p. 498 – 501.
 18. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 3. Л.: Наука, 1987, 287 с.
 19. Schenck R., Müller-Buschbaum Hk. Z. anorg. allg. Chem. 1974. Bd. 405, S. 197 – 201.
 20. Vaughey J.T., Thiel J.P., Hasty E.F. et al. Chem. Mater., 1991, v. 3, p. 935 – 940.
 21. Huang Q., Cava R.J., Santoro A. et al. Physics C. 1992, v. 193, p. 196 – 206.

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

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