

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.5.736:546.21.641.431.623.73

УТОЧНЕНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ $YBaCo_{4-x}Al_xO_{7+\delta}$ © 2011 г. Н. В. Подберезская, Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, А. И. Смоленцев,
А. В. Алексеев, А. Н. Лавров

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

E-mail: podberez@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 05.10.2010 г.

В системе Y–Ba–Co–O спонтанной кристаллизацией из медленно охлаждаемого нестехиометрического расплава выращены кристаллы $YBa(Co_{4-x}Al_x)O_{7+\delta}$ (114Y). Для изменения содержания кислорода кристаллы подвергались изотермическим отжигам на воздухе в интервале температур 280–490°С. Кристаллы охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии и порошковой рентгеновской дифрактометрии. Средние составы по данным рентгеноспектрального количественного микроанализа кристаллов “*as grown*” – $Y_{1.04}Ba_1Co_{3.54}Al_{0.50}O_{7.8}$ и насыщенных кислородом – $Y_{1.02}Ba_1Co_{3.55}Al_{0.51}O_{8.4}$. Уточнение структуры кристалла после процедуры насыщения кислородом (автоматический дифрактометр Bruker X8APEX с CCD детектором, MoK α , графитовый монохроматор, $\theta_{\max} = 32.54^\circ$, пр. гр. $R\bar{6}_3mc$, $a = 6.2746(9)$, $c = 10.257(3)$ Å, $V = 349.71(13)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 5.220$ г/см³) выявляет размещение Al в двух независимых позициях атомов Co и дает общую формулу соединения как $YBaCo_{3.26}Al_{0.74}O_7$. Обсуждаются вопросы, связанные с различием составов соединения, полученных разными методами.

ВВЕДЕНИЕ

О проявлении большого интереса к новому классу кобальтатов $LnBaCo_4O_{7+\delta}$ (114Ln), вызванного их уникальными физическими свойствами, свидетельствуют многочисленные исследования, проведенные за последнее десятилетие [1–19]. Структурные исследования на монокристаллах, тем не менее, остаются единичными и проведены лишь для нескольких соединений $LnBaCo_4O_{7+\delta}$ (Ln = Y [1], Dy [2], Lu [3]), Ho [4]). В большинстве случаев исследования структуры выполнены на поликристаллах методами полнопрофильного анализа [5–19]. Структура соединений $LnBaCo_4O_{7+\delta}$ организована упаковкой слоев анионов двух типов: один по закону плотнейшей упаковки, второй – сетки Кагомэ, центрированной ионами бария. Это двухслойный пакет вюртцита типа, с поворотом которого на 60° создается 4-слойная структура типа $AB(C)A'C(B)$, соответствующая структурному типу минерала сведенборгита $NaBe_4SbO_7$ [20–22] (пр. гр. $R\bar{6}_3mc$) с заменой позиций Sb на Ba, Na на Y, Be на Co и совпадающими кислородными слоями. Широкие возможности данного структурного типа к изменению состава катионов и содержания кислорода реализуются с изменением симметрии и метрики элементарной ячейки в соединениях $Ba_2Er_2Zn_8O_{13}$ [23], $LuBaAlZn_3O_7$ [24] и $YBaCo_4O_{8.1}$ [10]. Получение $LnBaCo_4O_{7+\delta}$ с высоким содержанием кислорода и исследование их свойств представляет самостоятельный интерес и интенсивно обсуждается в литературе [6, 9, 10, 15 и др.].

Пока не ясны факторы, обеспечивающие необычно высокую сорбционную способность этих соединений и их высокую структурную стабильность по отношению к повторным циклам сорбции-десорбции кислорода. Данные, полученные на керамиках [16, 17], свидетельствуют о том, что механизм сорбции-десорбции кислорода в $LnBaCo_4O_{7+\delta}$ зависит от деталей кристаллической структуры, размера редкоземельного катиона и содержания кислорода. Единственное уточнение структуры насыщенного кислородом соединения проведено для поликристаллического образца $YBaCo_4O_{8.1}$ методом нейтронографии [10]. В то же время некоторые авторы отмечают существующую неоднозначность данных, возникающую при сравнении поведения керамик и монокристаллов [18]. Таким образом, несмотря на значительные усилия, остаются актуальными задачи как выращивания монокристаллов $LnBaCo_4O_{7+\delta}$, отработки методики насыщения их кислородом, так и определения кристаллического строения высококислородных образцов. Это и послужило мотивацией для проведения настоящего исследования. В системе Y–Ba–Co–O методом спонтанной кристаллизации из медленно охлаждаемого нестехиометрического расплава в корундовых тиглях были выращены кристаллы $YBa(Co_{4-x}Al_x)O_{7+\delta}$ (114Y). Для решения задачи равновесного насыщения кислородом была разработана специальная методика [25], успешно примененная ранее при изучении других соединений. Уточнение структуры и состава кристаллов после процедуры насыщения кислородом бы-

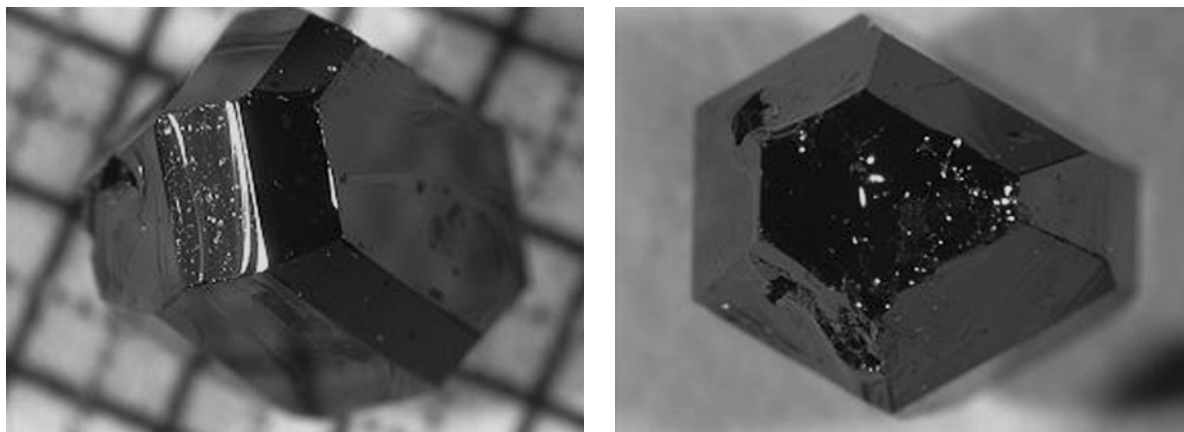


Рис. 1. Общий вид кристаллов $YBa(Co_{4-x}Al_x)O_{7+\delta}$.

ло проведено методами РСА и рентгеноспектрального микронзондирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Условия получения кристаллов. Впервые кристаллы $LnBaCo_4O_{7+\delta}$ получены в [11] для $Ln = Ho$. Коллективами авторов из Белоруссии, Швейцарии и Польши [5, 11–14] определен диапазон концентраций исходных компонентов системы $Ho_2O_3-BaO-CoO$, где наблюдается устойчивый рост кристаллов фазы 114, и координаты эвтектики в бинарной системе $BaO-CoO$ ($2BaO-3CoO$; $1112^\circ C$), которую в дальнейшем использовали в качестве растворителя при спонтанной кристаллизации кобальтатов $114Ln$ для $Ln = Eu, Gd, Dy, Tb, Y$ и др. Поскольку попытки выращивания кристаллов $YBaCo_4O_7$ из стехиометрического расплава долгое время не приводили к успеху [15], авторы пришли к выводу, что только введение алюминия в систему делает возможным конгруэнтное плавление и рост больших кристаллов без использования флюк-метода. Однако в [19] сообщается о получении кристаллов $YBaCo_4O_7$ из стехиометрического расплава методом плавающей зоны, хотя процедура роста оказалась крайне сложной. В частности, отмечается, что для успешного роста кристаллов $YBaCo_4O_7$ требуется сложная система прецизионного контроля температуры как расплавленной зоны, так и всего растущего кристалла, а также процедура смены атмосферы кислород-аргон в процессе роста и последующего охлаждения кристалла. В большинстве работ кристаллы выращивают методом раствор-расплавной кристаллизации с использованием корундовых тиглей. При этом возникает большая вероятность взаимодействия с материалом тигля и вхождения алюминия в структуру кристаллов, что отмечено, например в [5]. Хотя в

этой работе сказано, что незначительное содержание примеси алюминия существенно не сказывается на магнитных свойствах, в то же время реальное содержание алюминия и влияние его на другие свойства не определялось. Таким образом, в большинстве работ при изучении физических свойств подразумевается, что кристаллы имеют заданный стехиометрический состав 114.

В настоящей работе раствор-расплавным методом из нестехиометрического расплава системы $0.077Y_2O_3-0.369BaCO_3-0.554Co_3O_4$ выращены кристаллы 114Y. Чистота используемых реактивов: Y_2O_3 (ос.ч.), $BaCO_3$ (ос.ч.), Co_3O_4 (ч.д.а.). Тщательно перетертую в электрической ступке с использованием ацетона исходную смесь общим весом 50 г загружали в алундовый тигель, который помещали в тигельную печь и нагревали до $1260^\circ C$ со скоростью 50 град/ч. После изотермической выдержки в течение трех часов температуру в печи быстро (200 град/ч) снижали до $1210^\circ C$, выдерживали 1 ч и проводили медленное охлаждение (0.5 град/ч) до $1180^\circ C$. Дальнейшее охлаждение осуществлялось с выключенной печью.

В центре поверхности закристаллизовавшегося расплава наблюдалась протяженная полость, внутри которой образовались ограненные кристаллы черного цвета с блестящими гранями величиной до 6 мм (рис. 1) нередко в виде сростков.

Характеризация кристаллов. Выращенные “as-grown” и насыщенные кислородом кристаллы исследованы комплексом методов: дифрактометрии порошковой (Philips PW-1700, CuK_α) и монокристалльной (автоматический дифрактометр Bruker X8APEX с CCD-детектором, MoK_α [26]), электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп с автоэмиссионным катодом Jeol JSM6700F) и рентгеноспектрального микроанализа (электронно-зондовый микроанализатор JEOL JXA-8100).

Насыщение кислородом. Для получения требуемых содержаний кислорода кристаллы подвергались серии последовательных изотермических отжигов на воздухе.

Для определения температурной зависимости равновесного содержания кислорода в соединении $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ и выбора оптимальных условий отжига были проведены предварительные гравиметрические исследования образцов керамики по методике, описанной в [25]. В частности, образцы керамики подвергались последовательным отжигам на воздухе длительностью от 1 до 5 дней при температуре, изменяемой с шагом 15°C и интервале от 180 до 490°C как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения (рис. 2). Весовые измерения позволяли отслеживать изменение содержания кислорода δ с разрешением $\Delta\delta$ не хуже 0.001 . Последовательные измерения при изотермическом отжиге в свою очередь позволяли судить о кинетике кислородного обмена и о характерных временах выхода на равновесное содержание кислорода при заданной температуре.

Представленная на рис. 2 зависимость $\delta(T)$ наглядно показывает, что при повышении температуры равновесное содержание кислорода в $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ скачкообразно изменяется от $\delta \approx 1.4$ при низких температурах до $\delta \approx 0$ при температуре выше $320\text{--}330^\circ\text{C}$. Изменение концентрации кислорода носит характер перехода первого рода с сопутствующим гистерезисом на кривых нагрева-охлаждения. Дополнительное уширение перехода вызвано ограничениями в кислородной кинетике, которая оказалась существенно более медленной, чем в другом слоистом кобальтате $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [25]. Последовательные измерения при изотермическом отжиге показали, что при температурах выше $\sim 400^\circ\text{C}$ кислородный обмен с атмосферой и ионная диффузия в объеме образца протекают достаточно быстро, чтобы обеспечить установление за 1–2 дня однородного и равновесного содержания кислорода в образцах керамик объемом $\sim 1\text{ см}^3$. Однако при температурах $\sim 280\text{--}320^\circ\text{C}$ характерные времена выхода на равновесное содержание кислорода в таких образцах удлиняются до нескольких дней или недель. Это и объясняет асимметричный гистерезис на рис. 2: более резкое падение δ при нагреве и затянутый набор кислорода при охлаждении.

Таким образом, в соединении $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ в интервале температур от комнатной до 490°C возможны только два равновесных (квазиравновесных) состояния с содержаниями кислорода $\delta \approx 0$ и $\delta \geq 1.4$. Все промежуточные концентрации кислорода должны соответствовать пространственно неоднородному, гетерофазному состоянию. Для приближения к предельным равновесным значениям $\delta \approx 0$ и $\delta \approx 1.4$ в керамике $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ были выбраны следующие режимы. Для получения

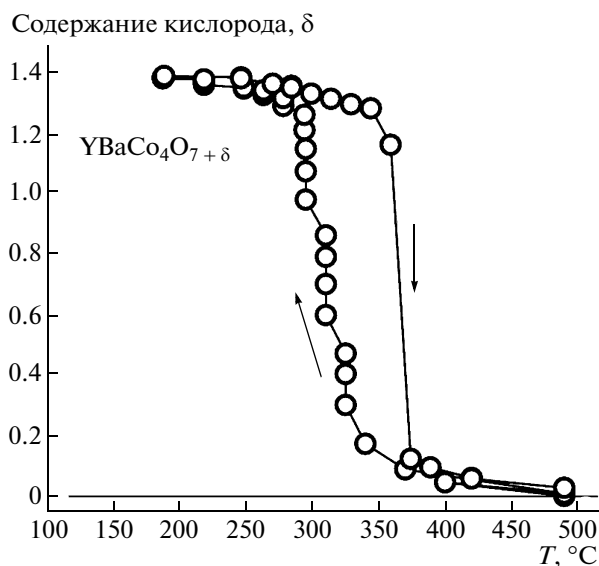


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации кислорода в массивном ($\sim 1\text{ см}^3$) образце керамики $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$, измеренная при медленном ступенчатом нагреве и охлаждении. Каждая точка на графике соответствует измерению, проведенному после ~ 24 ч изотермического отжига при указанной температуре.

$\delta \approx 0$ образцы керамики $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ выдерживались 2 дня на воздухе при 490°C и выкладывались на массивный медный блок для быстрого охлаждения. Для получения другого предельного значения $\delta \approx 1.4$ образцы ступенчато охлаждались от 490°C до комнатной температуры в течение 30 дней, из которых 15–17 дней отводились на температурный интервал $340\text{--}280^\circ\text{C}$, где наблюдались наиболее сильные изменения равновесного содержания кислорода (рис. 2).

Аналогичная процедура была использована для получения насыщенных кислородом кристаллов $\text{YBa}(\text{Co}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{7+\delta}$: кристаллы последовательно отжигались на воздухе в трех временных интервалах (6, 6, 10 дней) при температурах 330 , 315 и 300°C соответственно. Малый вес кристаллов, к сожалению, не позволил определить точное содержание кислорода в них термогравиметрическим методом. Оценка реального содержания кислорода в кристаллах проведена методами РСА и микронзондирования.

Рентгеноструктурный анализ. Данные, необходимые для определения структуры, получены на автоматическом дифрактометре Bruker X8APEX с CCD-детектором. Выбор монокристалльного образца для съемки оказался непростым. После насыщения кислородом среди маленьких кристалликов не удалось найти подходящий по качеству монокристалл для получения экспериментальных данных для уточнения структуры. Поэтому

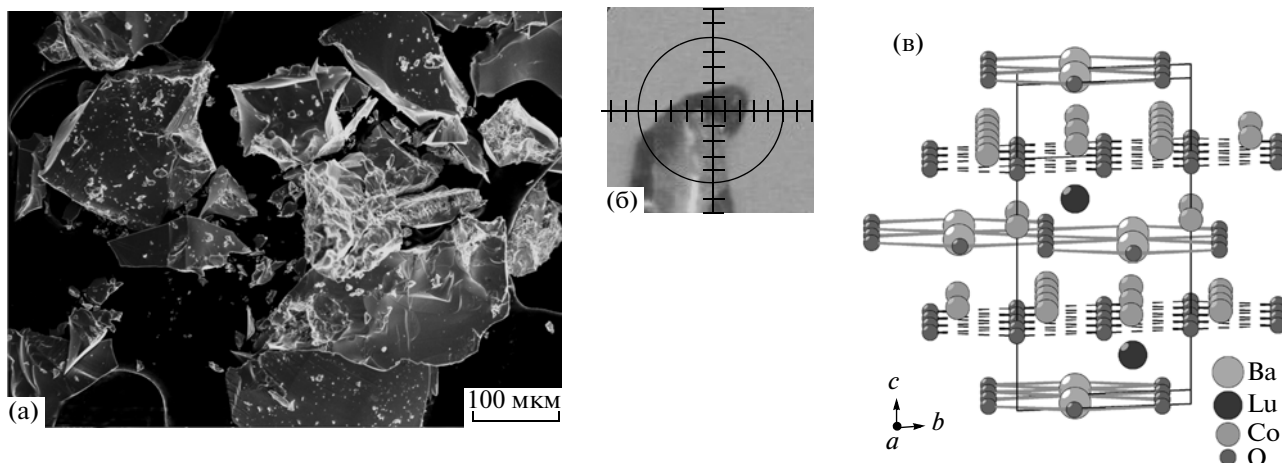


Рис. 3. Микрофотография зерен, полученных при раздавливании большого кристалла (а); зерно, выбранное для РСА (б); стереопроекция слоев структуры – (в). Показаны кислородные слои, уложенные по закону плотнейшей укладки ($z \sim 0.25, 0.75$), и слои Кагомэ ($z \sim 0, 0.5$) с атомами Ва в них. Редкоземельные ионы и атомы Ва создают Ва,Y,O – каркас [3].

Таблица 1. Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента

Химическая формула	$\text{Al}_{0.76}\text{BaCo}_{3.24}\text{O}_7\text{Y}$
M	549.69
Сингония, пр. гр., Z	гексагональная, $P6_3mc$, 2
a , Å	6.2746(9)
c , Å	10.257(3)
γ , град	120
V , Å ³	349.71(13)
D_x , г/см ³	5.220
Излучение; λ , Å	$\text{MoK}\alpha$, 0.71073
μ , мм ⁻¹	21.357
T , К	296(2)
Размер кристалла, мм	$0.06 \times 0.07 \times 0.08$
Дифрактометр	Bruker X8APEX
θ_{max} , град	32.50
Пределы h, k, l	$-9 \leq h \leq 8, -9 \leq k \leq 6,$ $-15 \leq l \leq 15$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{\text{int}}/c I > 2\sigma(I)$ (N_2)	3342/531, 0.0483
Метод уточнения	МНК по F^2
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F^2) + (0.0328P)^2 + 3.9188P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Число параметров	35
Учет экстинкции, коэффициент	учитывалась, 0.0136(13)
$R1/wR2$ по $N1$	0.0347, 0.0683
$R1/wR2$ по $N2$	0.0260, 0.0627
S	0.746
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, э/Å ³	-0.607/1.659

выбрали несколько больших кристаллов (больше 1 мм в каждом измерении) и раскололи их, положив между двумя пленками тонкого скотча. Оказалось, что расколота масса, оставшаяся от кристалла и разделенная на две половины после раскрытия пленки скотча, неоднородна по размерам. В основном она представляла собой “мелкокристаллитный” порошок (<0.01 мм), среди которого находились более крупные и более твердые зерна размерами порядка 0.05–0.08 мм (рис. 3а). Несколько из них были проверены на пригодность по качеству для РСА; один размером $0.06 \times 0.07 \times 0.08$ мм в виде треугольной пирамидки со сглаженными ребрами удалось отобрать для этой цели (рис. 3б). Отражения, измеренные на $\text{MoK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор) до $\theta_{\text{max}} = 32.54^\circ$, проиндексированы в гексагональной элементарной ячейке (пр. гр. $P6_3mc$). Сбор данных проводился при поворотах кристалла на 0.5° по оси φ (время экспозиции 50 с/фрейм) с последующим интегрированием интенсивности отражений. О качестве кристалла и съемки свидетельствует значение R_{int} , полученное при усреднении интенсивностей эквивалентных отражений. Повторная съемка начальных фреймов проводилась для контроля стабильности кристалла. Поглощение учтено эмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов, с помощью программы SADABS [27]. Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех атомов по комплексу программ SHELX97 [28]. Набор данных, характеризующий эксперимент, и полученный результат уточнения приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ. По рентгеновским порошковым данным от растертых кристаллов

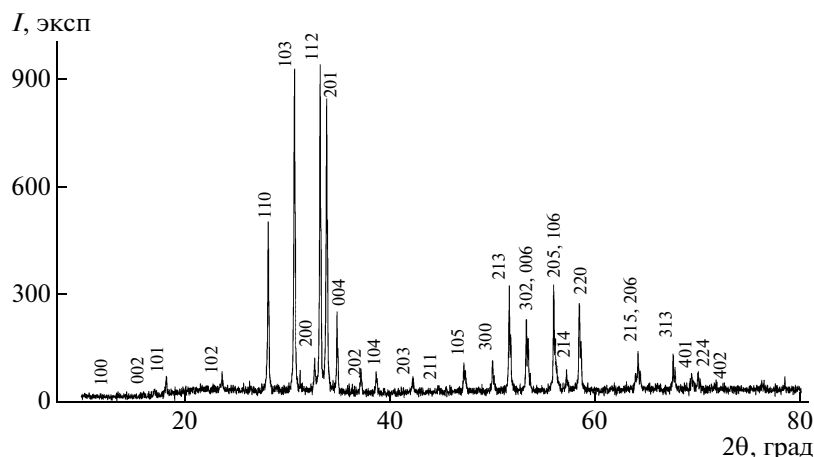


Рис. 4. Дифрактограмма от порошка кристаллов 114Y “as grown”.

“as grown” установлена принадлежность их семейству 114 (рис. 4) и определены параметры элементарной ячейки (пр. гр. $R\bar{6}_3mc$, $a = 6.287(10)$, $c = 10.232(18)$ Å, $(Rwp = 12.3, Rp = 7.35\%)$).

Элементный состав. В работах [1, 4–6, 15], выполненных на монокристаллах и керамиках, катионный состав образцов определяли с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора, содержание кислорода по данным ТГА [5, 15] или иодометрического титрования [6]. Соотношение катионов, приводимое для кристаллов, обычно не соответствует строгой стехиометрии 114Ln, но авторы в основном связывают эти отклонения с не совсем правильно подобранным эталоном. По данным [1], в кристаллах $YBaCo_4O_x$ имеется избыток кобальта ($Y_{0.97}Ba_1Co_{4.48}$), а для Al-замещенной формы [15] характерен недостаток иттрия ($Y_{0.76}Ba_1Co_{3.048}Al_{0.905}$). В то же время в кристаллах $HoBaCo_4O_x$ [4], наоборот, отмечают

избыток редкоземельного элемента и дефицит кобальта ($Ho_{1.14}Ba_1Co_{3.93}$).

Определение состава наших кристаллов “as grown” и насыщенных кислородом было выполнено методом количественного анализа полированной поверхности кристаллов, вмонтированных в шашку из эпоксидной смолы, на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-8100 (ускоряющее напряжение пучка электронов 20 кВ, ток зонда 30 нА). Для заданного перечня элементов O, Al, Co, Ba, Y регистрировали интенсивности линий и фона. В качестве аналитических использовали $K\alpha$ -линии характеристических рентгеновских спектров кислорода и алюминия, и $L\alpha$ – для остальных элементов. Время набора импульсов – 10 и 5 с соответственно для линии и фона при его съемке с двух сторон от линии. Эталоны на определяемые элементы служили стекло GL-11 ($Si = 24.77$, $Ba = 42.10$, $O =$

Таблица 2. Химический состав кристаллов $YBa(Co_{4-x}Al_x)O_{7+\delta}$ по данным рентгеноспектрального микрозондового анализа, мас. %

Элемент	Кристаллы “as grown”					Кристаллы после насыщения кислородом				
	1*	2*	3*	n = 15		4*	5*	6*	n = 20	
				X	S				X	S
Y	15.82	15.81	16.04	15.76	0.20	15.34	15.03	15.38	15.18	0.14
Ba	23.44	23.66	23.66	23.49	0.13	23.05	23.14	22.99	23.06	0.12
Co	35.84	35.75	35.12	35.69	0.18	35.15	34.89	35.19	35.11	0.15
Al	2.36	2.36	2.28	2.30	0.05	2.31	2.44	2.24	2.35	0.10
O	21.62	21.14	21.45	21.36	0.19	22.79	22.73	22.92	22.75	0.14
Сумма	99.11	98.72	98.55	98.62	0.35	98.66	98.23	98.73	98.45	0.19

* Представительные анализы, n – количество проб, X – среднее значение концентрации, S – стандартное отклонение. Ошибка метода ± 2 абс. мас. %.

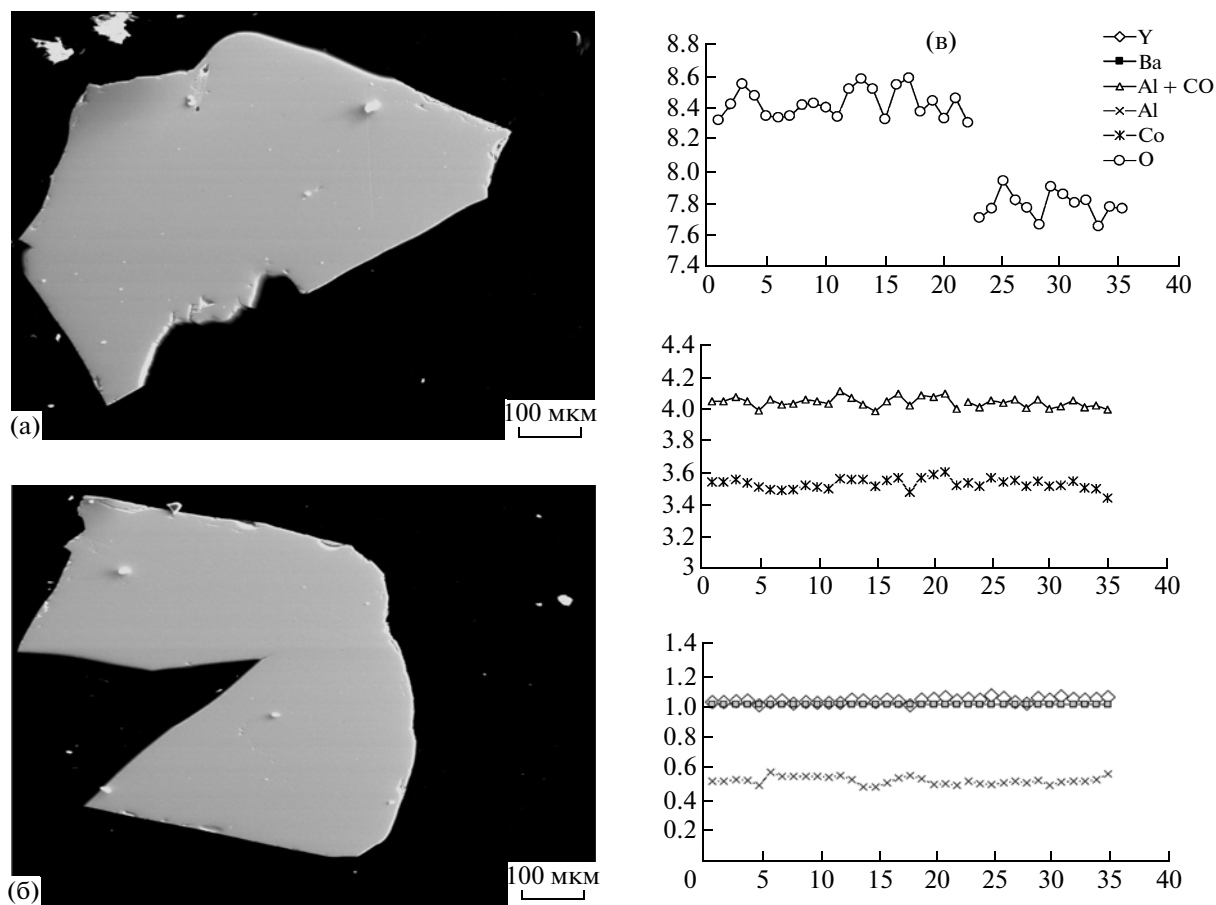


Рис. 5. Концентрационные профили элементов в кристаллах $YBa(Co_{4-x}Al_x)O_{7+\delta}$, а.е.: а – общий вид кристалла после насыщения кислородом, б – кристалл “as grown”, в – концентрационные профили, где точки отбора проб 1–22 соответствуют кристаллу после насыщения кислородом, а точки 23–35 – кристаллу “as grown”.

= 33.13 мас. %) для кислорода и бария, $Y_3Al_5O_{12}$ для алюминия и иттрия, FeNiCo для Co (табл. 2). Пересчет измеренных интенсивностей в стандартной концентрации элементов проводился в процессе анализа методом PRZ из стандартного программного обеспечения прибора. Учтено наложение $L\alpha$ -линии Ba в третьем порядке отражения на аналитическую линию Al. Область генерации сигнала от компонентов изучаемых объектов составляла 3–4 мкм по поверхности и 1–2 мкм в глубину мишени. Места анализа контролировали визуально с помощью встроенного оптического микроскопа с 400-кратным увеличением. На рис. 5 представлены снимки кристаллов, использованных для анализа (а, б) и концентрации элементов (в). Полученные средние составы по кристаллу “as grown” $Y_{1.04}Ba_1Co_{3.54}Al_{0.50}O_{7.8}$ и насыщенному кислородом $Y_{1.02}Ba_1Co_{3.55}Al_{0.51}O_{8.4}$ соответствуют стехиометрии 114. Согласно нашим данным, содержание кислорода в кристаллах “as grown” превышает стехиометрическое, а после процедуры насыщения кислородом увеличивает-

ся на 0.6 а.е., причем достаточно равномерно по всему кристаллу.

Микроструктура. Сведений о строении граней кристаллов в литературе практически не приводится. Наблюдения с помощью сканирующей электронной микроскопии показали, что микроструктура поверхности граней кристаллов различна. На одних кристаллах обнаружены выходы каналов (пор) треугольного или гексагонального сечения, расположенных беспорядочно в разных направлениях (рис. 6а). Размер сечения этих каналов составляет 0.3–0.5 мкм. Поверхность других не имеет особенностей. На кристаллах после насыщения кислородом наблюдается система ориентированных микротрещин (дефектов) (рис. 6б).

Уточнение структуры. В качестве исходной модели для уточнения структурных параметров исследуемого кристалла $114Y$ были взяты координаты, полученные для соединения состава $114Lu$ [3], поскольку в этой работе был установлен показатель абсолютности структуры в сравнении со

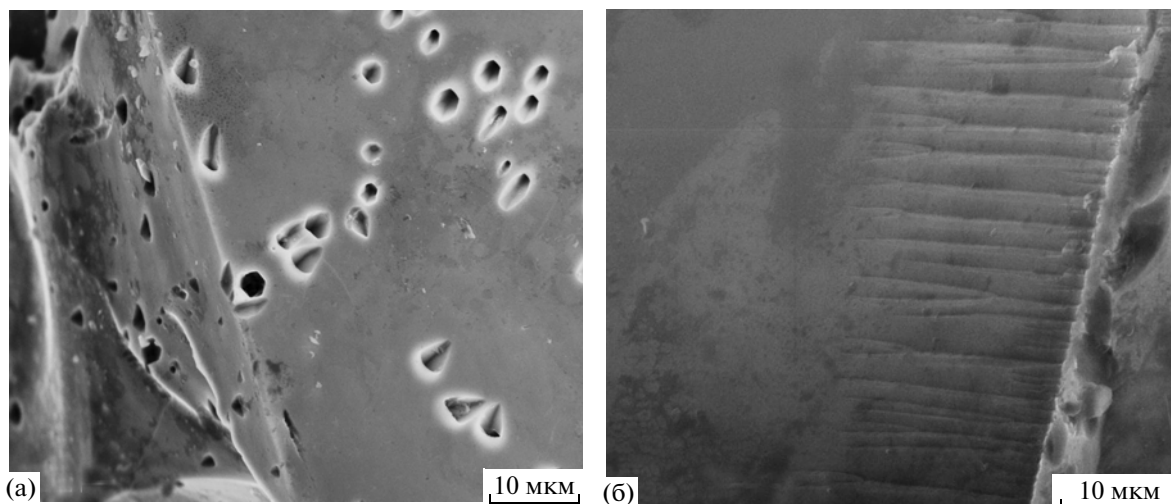


Рис. 6. Микроструктура граней кристаллов Y114.

структурным типом [20–22]. Уточнение координат в изотропном варианте (10 циклов) закончено при достижении R -фактора 0.0472. Анизотропное уточнение привело к снижению R до 0.0375. Координаты атомов, значения тепловых факторов, коэффициентов анизотропных параметров и межатомных расстояний приведены в табл. 3 и 4 соответственно. Для уточнения факторов занятости позиций (ФЗП) вернулись к изотропному варианту, поскольку замещение кобальта алюминием и состав по кислороду были показаны методом микрозондирования. Уточняли ФЗП всех атомов при закрепленных тепловых параметрах, значения которых брали равными величинам $U_{\text{экв}}$ ато-

мов, полученных при анизотропном уточнении. Для атомов Ba, Y, Co1 стандартное отклонение ($\sigma_{\text{ФЗП}}$) не превышает значений 0.01, для Co2, O1, O2, O3 – 0.04. Изменения значений факторов занятости позиций всех атомов (кроме Co1) в сравнении с табличными [29] меняется в пределах 1σ , для Co1 составляет 2σ . Поэтому с вероятностью 95–98% значения ФЗП остаются стандартными в соответствии с кратностями занимаемых атомами позиций и приведенными в [29] (табл. 3). Таким образом, изотропный вариант оказался нечувствительным к изменению состава не только по кислороду, но даже по алюминию. После этого снова перешли к анизотропному уточнению в

Таблица 3. Координаты атомов, значения эквивалентных и коэффициенты анизотропных тепловых параметров в структуре $YBa(Co_{3.26}Al_{0.74})O_7$

Параметры	Ba	Y	Co1/Al1	Co2/Al2	O1	O2	O3
	$2b$	$2b$	$2a$	bc	bc	$2a$	bc
x	0.33333	0.33333	1.0	0.82883(7)	0.5025(8)	1.0	0.8412(5)
y	0.66667	0.66667	1.0	0.17117(7)	0.4975(8)	1.0	0.1588(5)
z	0.50218(4)	0.1269(1)	0.5606(5)	0.3149(2)	0.248(1)	0.753(1)	0.503(1)
ФЗП	1	1	0.109(2)/ 0.058(2)	0.434(5)/ 0.066(5)	1	1	1
$U_{\text{экв}}$	0.0261(3)	0.0140(3)	0.0236(5)	0.0243(3)	0.057(2)	0.037(2)	0.055(2)
U_{11}	0.0296(4)	0.0133(4)	0.0164(6)	0.0219(4)	0.038(3)	0.029(3)	0.086(4)
U_{22}	0.0296(4)	0.0133(4)	0.0164(6)	0.0219(4)	0.038(3)	0.029(3)	0.086(4)
U_{33}	0.0191(5)	0.0154(7)	0.0381(1)	0.0258(5)	0.092(5)	0.055(6)	0.031(3)
U_{23}	0	0	0	0.0026(8)	0.024(2)	0	–0.005(2)
U_{13}	0	0	0	–0.0026(8)	0.024(2)	0	0.005(2)
U_{12}	0.0148(2)	0.0067(2)	0.0082(3)	0.0084(4)	0.017(3)	0.014(2)	0.072(5)

Таблица 4. Основные межатомные расстояния d , Å, в структуре $YBa(Co_{3.26}Al_{0.74})O_7$

Связь	d		d
Ba1–O1#1, #2, #3	3.092(11)	Y1–Ba1#15, #16, #14	3.8419(6)
Ba1–O3#4, #5, #6, #7, #8, #9	3.139(4)	Co1–Ba1#18, #19	3.6718(10)
Ba1–O1, #10, #11, исх	3.187(11)	Co2–Ba1#18, #21	3.6791(15)
Y1–O1#11, #10, исх.	2.221(8)	Co(2)–Ba(1)#16,	3.659(3)
Y1–O3#12, #13, #14	2.285(7)	O1–Co2#8, #9	1.900(4)
Co1–O3#8, #17, #6	1.825(7)	O1–Ba1#16	3.092(11)
Co1–O2	1.972(13)	O2–Co2#22, исх, #23	1.966(4)
Co2–O1#8, #9	1.900(4)	O3–Co1#21	1.825(6)
Co2–O3	1.930(9)	O3–Y1#24	2.285(7)
Co2–O2#20	1.966(4)	O3–Ba1#21, #18	3.139(4)

Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов:

#1 $y, -x + y + 1, z + 1/2$	#2 $x - y, x, z + 1/2$	#3 $-x + 1, -y + 1, z + 1/2$
#4 $-y, x - y, z$	#5 $-x + y + 1, -x + 2, z$	#6 $x, y + 1, z$
#8 $-y + 1, x - y, z$	#9 $-x + y + 1, -x + 1, z$	#7 $x - 1, y, z$
#11 $-y + 1, x - y + 1, z$	#12 $-x + 1, -y + 1, z - 1/2$	#10 $-x + y, -x + 1, z$
#14 $x - y, x, z - 1/2$	#15 $x - y + 1, x + 1, z - 1/2$	#13 $y, -x + y + 1, z - 1/2$
#17 $-x + y + 2, -x + 2, z$	#18 $x + 1, y, z$	#16 $x - y + 1, x, z - 1/2$
#20 $x - y + 1, x - 1, z - 1/2$	#21 $x, y - 1, z$	#19 $x + 1, y + 1, z$
#23 $-x + 2, -y + 1, z + 1/2$	#24 $x - y + 1, x, z + 1/2$	#22 $y + 1, -x + y + 2, z + 1/2$

стандартном варианте, зафиксировав значение ФЗП на уровне табличных, уточнили коэффициенты анизотропных тепловых факторов и далее, закрепив полученные значения последних, перешли к уточнению ФЗП всех атомов. Наиболее сильные изменения были для ФЗП двух независимых атомов Co. В эти позиции был размещен атом Al, и по соотношению ФЗП этих атомов было уточнено содержание Al в каждой из позиций (табл. 3). Это привело к снижению R -фактора до 0.0262. В пересчете на количество атомов это дает 1.32(1)Co и 0.68(1)Al в позиции Co1 и 5.21 (1)Co и 0.79(1)Al в позиции Co2. В процентном отношении это составляет ~34% в первой позиции и ~13% – во второй, т.е. Al предпочитает позицию

Таблица 5. Результат изотропно/анизотропного уточнения ФЗП атомов кислорода

Атом	ФЗП		
	Исходное анизотропное	Уточнение изотропное	Уточнение анизотропное
O1	0.5	0.47(4)	0.47(1)
O2	0.1667	0.17(1)	0.172(5)
O3	0.5	0.50(4)	0.48(1)
R -фактор	0.0278	0.0385	0.0257

Co1. Последний этап уточнения состава по кислороду проведен после уточнения соотношения Co/Al (табл. 5). Результаты этого уточнения показывают, что отклонения ФЗП атомов кислорода от табличных значений [29] не превышают значений 2σ . Таким образом, по результатам РСА исследованный кристалл имеет 14 атомов кислорода в расчете на элементарную ячейку и состав $YBa(Co_{3.24}Al_{0.76})O_7$ ($Z = 2$).

Сопоставление результатов по определению состава кристаллов после насыщения кислородом методами РСА и микрозондирования показывает, что наблюдается разница в определении соотношения Al/Co и содержания кислорода. Для окончательных выводов о составе надо исследовать несколько кристаллов методом РСА и изучить влияние выбора эталона в методе микрозондового анализа, т.е. сопоставление результатов разных методов по определению соотношения Al/Co требует специального исследования.

Чем может быть обусловлена несогласованность в определении кислорода? Можно предположить, что к этому приводит неоднородность процесса насыщения кислородом по объему кристалла, носящая межблочный характер. О блочном строении кристаллов косвенно свидетельствуют микроструктура кристаллов (рис. 6) и характер их раскалывания (рис. 3а). О межблочном характере насыщения кристаллов $YBaCo_3AlO_7 + \delta$

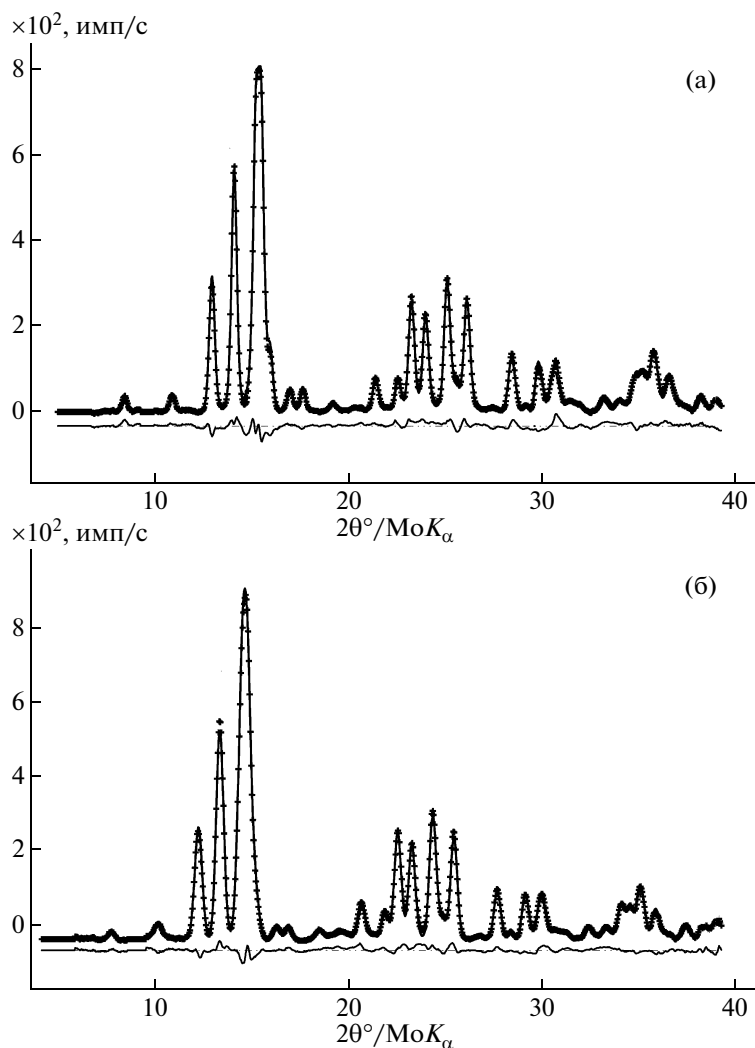


Рис. 7. Результаты полнопрофильного уточнения в программе GSAS образцов: а – $Y114O_7$, $a = 6.287(10)$, $c = 10.232(18)$ Å ($R_{wp} = 12.3$, $R_p = 7.35\%$), б – $Y114O_8$, $a = 6.275(10)$, $c = 10.250(18)$ Å ($R_{wp} = 11.73$, $R_p = 6.64\%$).

предполагают и в [15]. Для уточнения строения продуктов неоднородного раскалывания кристаллов воспользовались методикой получения дифрактограмм от микроколичеств вещества, разработанной для монокристалльного дифрактометра [26]. Рентгенографическое исследование разных фракций расколотого кристалла – “мелкокристаллитного” порошка (<0.01 мм) и более крупных зерен (0.05–0.08 мм) (рис. 3) – было проведено для сходных объемов приготовленных одинаковым способом образцов: разрешение детектора 1024×1024 пикселей, расстояние от образца до детектора $L = 50$ мм, экспозиция 15 мин с полным вращением вокруг оси φ . Для конвертирования двумерных дифракционных картин к одномерному виду $I(2\theta)$ использовали программу Fit2D [26]. Полнопрофильное уточнение одномерных спектров проводили с помощью програм-

мы GSAS EXPGUI. В качестве стартовых моделей были использованы кристаллоструктурные данные, полученные в ходе выполнения настоящей работы (табл. 3). Сравнение дифракционных данных для разных фракций насыщенного и исходного ненасыщенного образцов не обнаруживает ощутимых различий между ними (рис. 7). Вероятно, происходящие в процессе насыщения кислородом внутренние изменения кристалла не касаются структуры (симметрии и дальнего порядка) и рентгеновскими дифракционными методами не выявляются. К такому же выводу о низкой чувствительности рентгенодифракционных методов к изменению симметрии и состава по кислороду пришли авторы [15]. Вполне возможно, что в случае частичного замещения атомов кобальта алюминием укрепляется структурный тетраэдрический каркас, и структурная перестройка, наблюдаемая

методом нейтронографии [10] в высококислородном поликристаллическом образце, не содержащем алюминия ($\text{YBaCo}_4\text{O}_{8.1}$), не происходит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненной работы в системе Y–Ba–Co–O спонтанной кристаллизацией из медленно охлаждаемого нестехиометрического расплава в корундовых тиглях выращены кристаллы 114Y . Максимальное содержание кислорода в кристаллах достигалось путем серии изотермических отжигов с параметрами, определенными из подробных гравиметрических исследований керамики $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$. Совместным использованием рентгеноспектральных и дифракционных методов уточнен состав и особенности строения высококислородных образцов.

Показано, что выращивание кристаллов кобальтатов в корундовых тиглях приводит к значительному замещению кобальта алюминием (~0.5 атома на формульную единицу), попадающим в кристалл за счет растворения материала контейнера. По данным рентгеноспектрального микроанализа кристаллов, соотношение катионов Y : Ba : (Co + Al) соответствует стехиометрическому 1 : 1 : 4, распределение катионов в пределах отдельных кристаллов достаточно однородное, наблюдается хорошая повторяемость состава от кристалла к кристаллу. Средний состав кристаллов “as grown” – $\text{Y}_{1.04}\text{Ba}_1\text{Co}_{3.54}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{7.8}$, насыщенных кислородом – $\text{Y}_{1.02}\text{Ba}_1\text{Co}_{3.55}\text{Al}_{0.51}\text{O}_{8.4}$. По результатам РСА определено более высокое содержание алюминия (0.76 а.е.) и установлено, что в структуре Al размещается в обеих позициях кобальта Co1 и Co2, но предпочитает позицию Co1 в слое Кагомэ: в исследованном кристалле содержание Al составляет ~34% в первой позиции и ~13% – во второй. Полученный результат дополняет данные [15], в которой проводили целенаправленное допирование кристаллов 114Y алюминием до состава $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_{7+\delta}$, и дает основание полагать, что варьирование условий выращивания и степени замещения может позволить изменять вклад разных структурных фрагментов в магнитные свойства кристаллов.

Наличие в структуре значительной концентрации атомов алюминия сказывается, по-видимому, на поведении кристаллов при насыщении кислородом. По данным РСА, в кристаллах, подвергнутых изотермическому отжигу в кислороде, структурный тип сведенборгита сохраняется, изменений симметрии и метрики элементарной ячейки не наблюдается. Присутствие дополнительного кислорода в кристаллах установлено методами микронзондового и термогравиметрического анализов, структурная стабильность кристаллов, демонстрируемая методами РФА и РСА,

может свидетельствовать о неоднородном вхождении кислорода в кристаллы.

Авторы выражают благодарность Е. Нигматуллиной (ИМ СО РАН) за проведение рентгеноспектрального микроанализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционной программы СО РАН (грант № 53), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-02-00-532а), Госконтрактами П898 и П339.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Valdor M., Andersson M.* // Solid State Sci. 2002. V. 4. P. 923.
2. *Valdor M.* // Solid State Sci. 2004. V. 6. P. 251.
3. *Козеева Л.П., Каменева М.Ю., Смоленцев А.И и др.* // Журн. структур. химии. 2008. Т. 49. С. 1108.
4. *Juarez-Arellano E.A., Friedrich A., Wilson D.J. et al.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. 064109.
5. *Bychkov G.L., Shiryayev S.V., Soldatov A.G. et al.* // Cryst. Res. Technol. 2005. V. 40. P. 395.
6. *Karpinen M., Yamauchi H., Otani S. et al.* // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 490.
7. *Гатальская В.И., Дубровская Н., Дубе П. и др.* // ФТТ. 2007. Т. 49. С. 1070.
8. *Hug A., Mitchell J.E., Zheng H. et al.* // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 1136.
9. *Valdor M.* // Solid State Sci. 2006. V. 8. P. 1272.
10. *Chmaissem O., Zheng H., Hug A. et al.* // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 664.
11. *Sheptyakov D.V., Podlesnyak A., Shiryayev S.V. et al.* // PSI Sci. Rep. 2001. V. III. P. 64.
12. *Бычков Г.Л., Ширяев С.В., Халявин Д.Д. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтр. исслед. 2004. № 9. С. 8.
13. *Bychkov G.L., Barilo S.N., Shiryayev S.V. et al.* // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275. P. e813.
14. *Barilo S.N., Shiryayev S.V., Bychkov G.L. et al.* // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275. P. 120.
15. *Valldor M., Hollmann N., Hemberger J., Mydosh J.A.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. 024408.
16. *Kadota S., Karpinen M., Motohashi T., Yamauchi H.* // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 6378.
17. *Motohashi T., Kadota S., Fjellvag H. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2008. V. 148. P. 196.
18. *Tsipis E.V., Waerenborgh J.C., Avdeev M., Kharton V.V.* // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 640.
19. *Manuel P., Chapon L.C., Radaelli P.G. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. 037202.
20. *Pauling L., Klug H.P., Winchell A.N.* // Am. Mineral. 1935. V. 20. P. 492.
21. *Aminoff G.* // Kunglia Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar. 1933. V. 11. P. 1.
22. *Huminicki D.M.C., Hawthorne F.C.* // Can. Mineral. 2001. V. 39. P. 153.
23. *Rabbow C., Muller-Buschbaum H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1994. B. 620. S. 527.

24. *Muller-Buschbaum H., Rabbow C.* // Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem., Organ. Chem. 1996. В. 51. S. 343.
25. *Taskin A.A., Lavrov A.N., Ando Y.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. 134414.
26. *Алексеев А.В., Громилов С.А.* // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51. № 4. С. 772.
27. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
28. *Sheldrick G.M.* SHELX97 Release 97-2. University of Goettingen, Germany, 1998.
29. Intern. Tables for Crystallogr. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht: Holland/Boston: USA. 1983. V. A. 854 p.