

УДК 546.73.431.669:548.736

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ РЕАЛИЗАЦИИ НЕСТЕХИОМЕТРИИ  
ПО КИСЛОРОДУ В МОНОКРИСТАЛЛАХ  $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$** **Н.В. Подберезская<sup>1</sup>, В.Ю. Комаров<sup>1,2</sup>, М.Ю. Каменева<sup>1</sup>, Л.П. Козеева<sup>1</sup>, А.Н. Лавров<sup>1</sup>**<sup>1</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: podberez@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия*

E-mail: komarov\_v\_y@niic.nsc.ru

*Статья поступила 25 января 2017 г.*

Выращены беспримесные кристаллы  $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$  ( $R = \text{Y, Lu}$ ) и исследована эволюция их структуры при изменении содержания кислорода в интервале  $0 \leq x \leq 1,3$ . Структурные особенности исследуемых образцов потребовали разработки расширенной стратегии рентгеноструктурного эксперимента, позволяющей получать более точные данные о параметрах элементарной ячейки и дополнительную информацию об особенностях сверхструктурной модуляции и диффузного рассеяния, а также фазовом составе кристаллического образца. Проведен кристаллохимический анализ известных на данный момент структурных моделей  $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$  и сделаны предположения о возможных изменениях структуры при предельных насыщениях.

DOI: 10.15372/JSC20170511

**Ключевые слова:** кобальтаты, монокристаллы, нестехиометрия по кислороду, структурный анализ, обработка рентгендифракционных данных, структурные модели.

**ВВЕДЕНИЕ**

Целый ряд необычных физических свойств сложных оксидов кобальта, связанных с уникальной способностью ионов кобальта изменять как степень окисления, так и свое спиновое состояние, обусловил активный поиск новых соединений. В 2002 г. М. Валлдор и М. Андерссон [1, 2] получили в монокристалльной и порошковой форме новое соединение состава  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  ( $\text{Y114}$ ), структура которого, в отличие от ранее исследованных оксидов кобальта, содержит чередующиеся слои тетраэдров  $\text{CoO}_4$  с треугольной решеткой и решеткой Кагомэ, т.е. относится к структурному типу сведенборгита [3, 4]. К настоящему времени синтезировано и в разной степени исследовано уже несколько десятков соединений  $R114$  с разными редкоземельными элементами и различными комбинациями замещений в позициях кобальта [5–9].

Наиболее интересными для исследователей оказались кислородообменные [5, 7] и магнитные [8, 9] свойства нового семейства кобальтатов. В частности, обнаружение уникальной способности этих соединений к поглощению и выделению до 1,5 формульных единиц кислорода при относительно низкой температуре (300–400 °С) определило их важность для практических применений. Хотя исследованиям нестехиометрии по кислороду в этих оксидах посвящено чрезвычайно большое число публикаций, нередко работы ограничиваются решением частных задач улучшения определенных характеристик без детального анализа структурных данных и понимания механизмов структурной реализации нестехиометрии. О структурных изме-

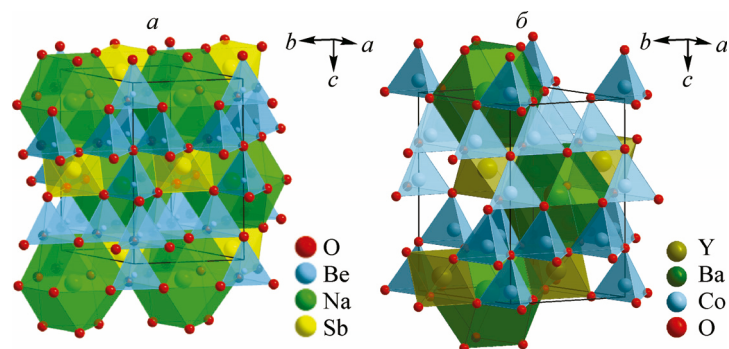


Рис. 1. Общий вид структур сведенборгита  $\text{NaSbBe}_4\text{O}_7$  (а) и кобальтата 114 (б), тетраэдрические каркасы инвертированы относительно друг друга [ 10 ]

нениях, происходящих при насыщении кислородом, к моменту начала нашей работы было известно мало, что вызвано целым рядом причин. Начнем с того, что в гексагональной плотноупакованной структуре  $R114$  отсутствуют позиции, подходящие для размещения дополнительных атомов кислорода. Соединения  $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_7$  ( $R = \text{Y, Ln}$ ) изоструктурны минералу сведенборгиту  $\text{NaSbBe}_4\text{O}_7$  (рис. 1). Позиции  $\text{Sb}$  занимают ионы  $R$ , вместо  $\text{Na}$  помещается  $\text{Ba}$ , позиции  $\text{Be}$  соответствует  $\text{Co}$ , кислородные мотивы совпадают ( $R = \text{Lu}$ ,  $P6_3mc$ ,  $a = 6,2601(1)$ ,  $c = 10,2017(3)$  Å,  $V = 346,23(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{выч}} = 6,331$  г/см<sup>3</sup>;  $R = \text{Y}$ ,  $P6_3mc$ ,  $a = 6,3058(4)$ ,  $c = 10,2442(7)$  Å,  $V = 352,77$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{выч}} = 5,404$  г/см<sup>3</sup> [ 1, 2, 10, 11 ]). Структуру можно описать как плотнейшую упаковку слоев анионов, перпендикулярных оси  $c$ , уложенных по закону четырехслойной  $ABA'C$ .

Слои из атомов кислорода  $A$  и  $A'$  идентичны, но развернуты относительно друг друга на  $60^\circ$ . В каждом двух пакетах из последовательных слоев ( $AB$  и  $A'C$ ) вюртцитового типа  $B4$  [ 12 ] слои  $B$  и  $C$  гетероатомны (вместо атомов  $\text{O}$  в центрах гексагональных петель с координатами  $x = 0,3333$ ,  $0,6666$  и  $y = 0,6666$ ,  $0,3333$  соответственно располагаются атомы бария) и это превращает структуру в четырехслойную. Возможность для такого замещения создается благодаря ориентации оснований трех тетраэдров, связанных общей вершиной, и соразмерности образующихся треугольных петель с пустыми в центре гексагонами из атомов кислорода (рис. 2).

Поведение  $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$  при насыщении кислородом оказалось весьма сложным. Структурные и термогравиметрические исследования керамических образцов  $\text{Y}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$  показали, что внедрение кислорода до  $x \approx 1,5$  сопровождается существенной перестройкой кристаллической структуры и имеет характер фазового перехода первого рода между двумя фазами — родительской и насыщенной кислородом [ 13, 14 ]. Обсуждалось несколько моделей возможных структурных изменений. Авторы работы [ 13 ], в которой по данным нейтронного и синхротронного излучений осуществлено экспериментальное определение структуры керамического образца  $\text{Y}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ , насыщенного кислородом до  $x = 1,0$ — $1,1$ , предложили модель структуры, в кото-

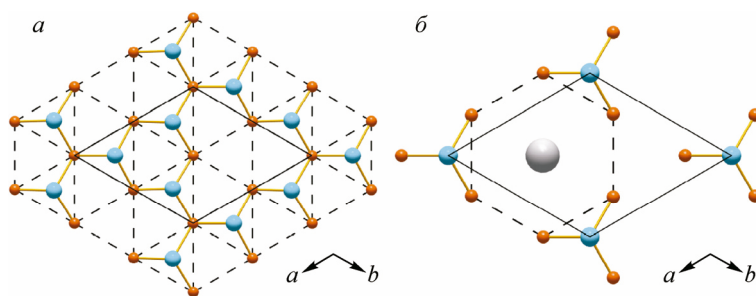


Рис. 2. Два слоя структуры: кислородный ( $z = 1/4, 3/4$ ) и  $(\text{Ba},\text{O})$  гетероатомный ( $z = 0, 1/2$ ) (б)

рой за счет внедренного кислорода половина ионов кобальта в треугольных слоях приобретает октаэдрическую координацию, что приводит к созданию в этих слоях зигзагообразных цепочек из кобальтовых октаэдров и оставшихся от родительской структуры тетраэдров, наряду с этим октаэдры Co, возникающие в кагомэ слоях, создают цепочки вдоль оси *c*. Кристаллическая структура полностью насыщенного кислородом образца ( $x = 1,5$ ) до сих пор экспериментально не определена. Имеющиеся данные электронной дифракции на керамике с близким к максимальному содержанию кислорода указывают на то, что отдельные микрокристаллиты могут иметь разную структуру — как с сохранением гексагональной симметрии родительской структуры, так и с понижением симметрии, причем внедряемый кислород распределяется в структуре упорядоченно, приводя к появлению сверхструктурных модуляций, соответствующих увеличению периода родительской гексагональной ячейки в 3, 6 и 10 раз [15].

Отсутствие сведений о кристаллической структуре промежуточных составов  $0 < x < 1$ , а также составов с  $x > 1,1$  не позволяет построить картину структурных изменений, происходящих по мере изменения содержания кислорода во всем доступном интервале составов. Если проблема определения фазового состава в достаточно полной степени может быть решена с помощью методов дифракции на поликристаллических образцах (возможно, с привлечением техник получения дифрактограмм сверхвысокого разрешения), то для получения исчерпывающей информации об особенностях локального строения фаз необходимо получение информации о распределении структурных амплитуд в (трехмерном) обратном пространстве. С учетом вышесказанного, мы отдали приоритет исследованию монокристаллов.

Целью настоящей работы является обобщение и критический анализ полученных результатов исследований монокристаллов  $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$  ( $0 < x < 1,5$ ) [10, 11, 16—19] и дальнейшее развитие методик подготовки образцов и рентгеноструктурного исследования, необходимое для получения максимально полной структурной информации по этой сложной системе.

### РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Выращивание беспримесных кристаллов  $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$  представляет собой значительную технологическую проблему, вызванную их высокой температурой плавления и химической агрессивностью расплава по отношению к материалу тиглей. Проблема осложнена тем, что соединения  $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$  оказались термодинамически стабильными лишь в весьма узком интервале температур и парциальных давлений кислорода [5]: в области высоких температур, подходящих для роста кристаллов, они стабильны на воздухе, но разлагаются в инертной атмосфере, а при температурах ниже  $\sim 900$  °С — наоборот становятся нестабильными в атмосфере воздуха. Соответственно, неоднократные попытки использования бестигельных методик зонной плавки для получения беспримесных кристаллов  $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$  увенчались успехом лишь после специальной модификации установки, позволившей изменять атмосферу с кислорода на аргон перед охлаждением выращенного кристалла [8]. Сложности использования методики зонной плавки вынудили исследователей применять раствор-расплавные методы в алуновом тиглях, что неизбежно приводило к частичному замещению атомов кобальта атомами алюминия [16], и к настоящему времени очень мало монокристалльных структурных работ выполнены на кристаллах, не содержащих примеси алюминия.

В данной работе, чтобы избежать загрязнения кристаллов  $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$  вследствие взаимодействия расплава с материалом тигля, мы прибегли к использованию тиглей из оксида циркония, которые хорошо себя показали при выращивании кристаллов ВТСП купратов из расплавов родственных систем  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—BaO—CuO}$ . Рост кристаллов проводили из нестехиометрической смеси  $0,017\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}0,637\text{BaCO}_3\text{—}0,346\text{Co}_3\text{O}_4$  путем нагрева до 1260 °С со скоростью 50 град./ч с последующей изотермической выдержкой (3 ч) и быстрым (200 град./ч) охлаждением до 1210 °С, после чего раствор-расплав медленно (0,5 град./ч) охлаждали до 1180 °С и закачивали от 900 °С. Таким методом были получены кристаллы  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  и  $\text{LuBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  размером до 1 мм, частично ограненные, с блестящей черной гладкой поверхностью (рис. 3). Анализ методами аналитической электронной микроскопии подтвердил отсутствие примесей циркония в выращенных кристаллах.

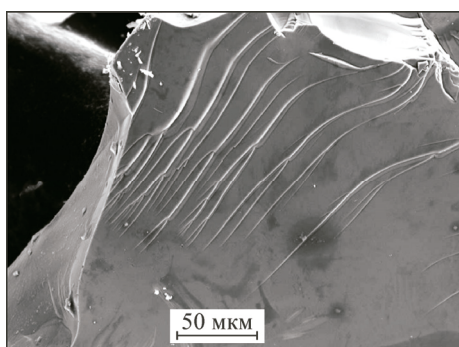


Рис. 3. Типичный внешний вид выращенных кристаллов  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$

### НАСЫЩЕНИЕ КИСЛОРОДОМ

Для отработки методики насыщения кристаллов  $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  были проведены предварительные термогравиметрические исследования массивных (3—10 г) керамических образцов [14, 16, 20]. Измерения показали, что зависимость равновесного содержания кислорода от температуры имеет ступенчатый вид (рис. 4), изменяясь в случае  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  от  $x \approx 0,05$  при  $T = 500^\circ\text{C}$  до  $x \geq 1,40$  ниже  $270^\circ\text{C}$ . При среднем размере зерна керамики  $\sim 5$  мкм, характерные времена насыщения образцов кислородом составляли несколько дней при  $T < 350^\circ\text{C}$  (см. рис. 4). Эти данные показали, что однородное насыщение кислородом монокристаллов представляет собой не меньшую проблему, чем их выращивание. Ступенчатая зависимость  $x(T)$  делает невозможным последовательное насыщение кристаллов  $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  с использованием методик, развитых для других оксидов [21, 22], где используется отжиг кристаллов до достижения равновесия при температуре и парциальном давлении кислорода, выбираемых согласно зависимости  $x(T, P_{\text{O}_2})$ . В случае  $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  отжиг до достижения равновесия позволяет реализовать лишь два предельных по кислородному составу состояния. Промежуточные составы с однородным распределением кислорода по объему можно получить, лишь используя зависимость  $x$  от времени отжига и понизив температуру настолько, что вхождение кислорода будет лимитироваться поверхностным обменом, а не объемной диффузией. В данной работе мы использовали монокристаллы минимального размера (20—100 мкм) и времена отжига от 1 до 60 дней ( $T = 190\text{—}300^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0,2\text{—}1,5$  МПа), что позволило нам получать промежуточные составы с однородным распределением кислорода по объему кристалла.

### ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ (РУТИННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ)

В начале монокристалльные дифракционные эксперименты для РСА проводились нами с использованием стандартных стратегий, применяемых для рутинных экспериментов. Структурные модели фаз R114 основывались на дифракционных данных, измеренных на четырехкруп-

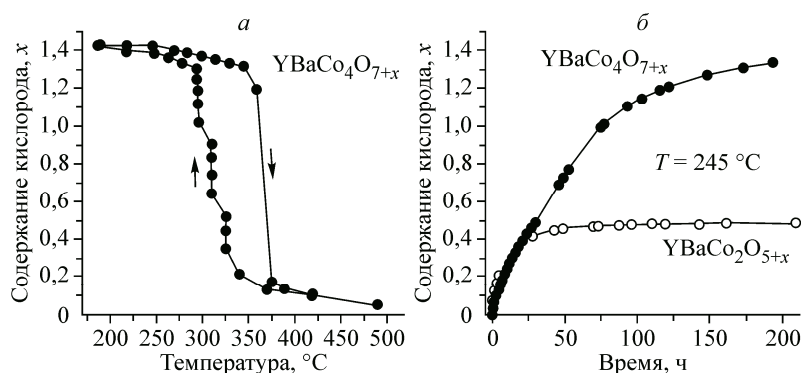


Рис. 4. Температурная зависимость концентрации кислорода в массивном ( $\sim 1$  см<sup>3</sup>) образце керамики  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ , измеренная при медленном ступенчатом нагреве и охлаждении образца на воздухе. Каждая точка на графике соответствует измерению, проведенному после  $\approx 24$  ч изотермического отжига при указанной температуре (а). Изменение содержания кислорода в  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  при изотермическом отжиге на воздухе при  $T = 245^\circ\text{C}$ . Для сравнения показана зависимость, полученная для катион-упорядоченной фазы  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  (б)

ном автоматическом дифрактометре Bruker X8 APEX с CCD детектором,  $\text{MoK}_\alpha$  (графитовый монохроматор), с максимальным значением углов дифракции  $\theta_{\text{max}} \sim 32,5\text{—}36,3^\circ$ . Сбор данных проводили с применением  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирования (при необходимости) для полной части обратного пространства с поворотом кристалла на угол  $0,5^\circ$  при накоплении единичного фрейма с экспозицией 60 с. Обработку первичных данных проводили с применением стандартной процедуры с использованием пакета программ APEX-II (SAINT, SADABS, XPREP) [23].

Полученные кристаллические структуры для родительских фаз  $\text{LuBaCo}_4\text{O}_{7,0}$  и  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7,0}$  [10, 11] аналогичны структурному типу сведенборгита. В случае  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8,2}$  выявлена неожиданная сверхструктура с 10-кратным объемом элементарной ячейки по сравнению с родительской [17]. При "автоматической" обработке экспериментальных данных, измеренных для кристаллов этой фазы, возникала неоднозначность уже на стадии определения матрицы ориентации (в зависимости от способа обработки можно было получить элементарную ячейку с учетверенным, ушестеренным или удесятверенным объемом). Для разрешения неоднозначности был проведен более детальный анализ распределения максимумов дифракционных пиков в обратном пространстве (программа RLATT [22]) и полной дифракционной интенсивности в плоских сечениях обратного пространства (утилита Precession images APEX-II).

#### "РУЧНАЯ" ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТА $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8,2}$

Анализ реконструкций распределения дифракционной интенсивности для двух монокристаллов (I и II)  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8,2}$  показал наличие одновременно нескольких эффектов, важных для адекватного описания структурных особенностей исследуемых фаз [18]. Во-первых, было надежно установлено, что при насыщении кислородом Y114 происходит ромбическое искажение родительской структуры, что совпадает с порошковыми данными [12], и образование длиннопериодической модуляции. Дифракция в ряде случаев осложнялась наличием в исследуемом образце нескольких ромбических доменов с различной ориентацией направления длиннопериодической модуляции (рис. 5, а). И, во-вторых, в слоях  $hkl$  ( $l$  — целые) была обнаружена значительная диффузная интенсивность (см. вставку на рис. 5, б).

Ретроспективный анализ дифракционных данных, полученных для фаз  $\text{LuBaCo}_4\text{O}_{7,0}$  [10] и  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7,0}$  [11], также выявил наличие дополнительной дифракции в плоскостях  $hkl$ ,  $l$  — целые, правда, значительно более слабой, чем для  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8,2}$ , т.е. с учетом дополнительных рефлексов элементарная ячейка могла быть выбрана как гексагональная с утроенным объемом.

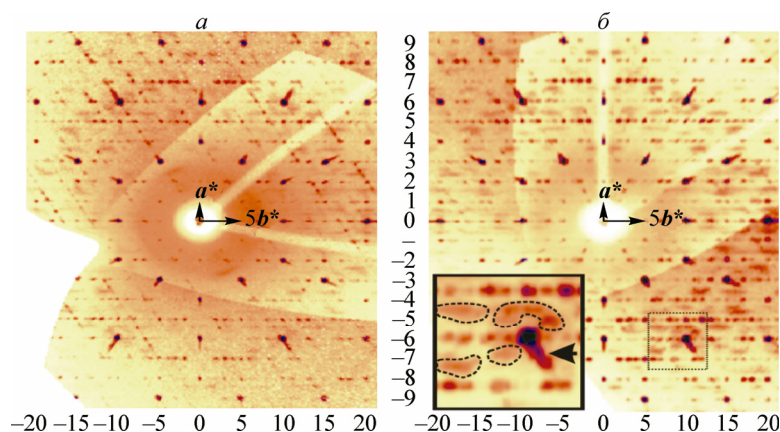


Рис. 5. Реконструкция распределения интенсивности в плоскости  $hk0$  обратного пространства (значения  $h$  указаны на оси ординат,  $k$  — на оси абсцисс) для экспериментов I (а) и II (б). Вектора  $a^*$ ,  $b^*$  обратного пространства соответствуют прямой решетке с параметрами  $a = 10,9233(4)$ ,  $b = 31,843(1)$  Å для I и  $a = 10,9239(5)$ ,  $b = 31,842(2)$  Å для II.

На врезке в увеличенном масштабе показаны наиболее яркие диффузные области

Однако крайне низкая интенсивность и малое количество сверхструктурных рефлексов не позволили провести уточнение кристаллической структуры для фаз  $\text{LuBaCo}_4\text{O}_{7,0}$  и  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7,0}$  в утроенной по объему гексагональной ячейке, и поэтому оно было проведено в элементарной ячейке, близкой по метрике к ячейке структурного типа сведенборгита [4, 5].

#### ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ (РАСШИРЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ)

Для получения прецизионных данных, отражающих поэтапные структурные изменения, происходящие при насыщении монокристалла  $R114$  кислородом, нами разрабатываются специальные подходы для исследования.

Прежде всего необходимо провести пробоподготовку образца. Для исследования нужно выбирать маленькие (не более 20 мкм в двух измерениях) однодоменные кристаллы, на которых можно достигнуть как максимального насыщения кристалла в данной точке кинетической кривой (см. рис. 4, а), так и снижения вероятности макроскопического разрушения образца при термоциклировании. Это же обуславливает минимизацию погрешности поправки на поглощение. Выбранный монокристалл монтируется на стеклянный волосок с помощью специального термостойкого клея вместе с монокристаллом искусственного алмаза (фракция 30 мкм) в качестве внутреннего стандарта.

На каждом этапе насыщения проводили полный дифракционный эксперимент, необходимый для структурного исследования по следующей стратегии:

1. Предварительная юстировка оптической системы дифрактометра (оптический видеомикроскоп) для минимизации эффектов, связанных с неточным позиционированием образца.

2. Определение интегральной интенсивности рентгеновского излучения по внешнему стандарту (обкатанный в шарик диаметром 0,35 мм кристалл  $\text{Cs}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_2$ , в экспериментах используется коллиматор с диаметром отверстия 0,50 мм). Необходимость использования внешнего стандарта связана с длительностью полного эксперимента по изменению состава и вытекающей отсюда необходимостью учета изменения параметров дифрактометра (изменение интенсивности излучения и изменение распределения интенсивности по пучку).

3. Проведение эксперимента на исследуемом образце ( $R114$ +алмаз) всегда в одинаковых условиях, описанных в разделе "Рутинный эксперимент".

4. Измерение дифракции с высокой экспозицией ( $\omega$ -сканирование,  $300 \text{ с}/0,5^\circ$ ) в небольшом объеме обратного пространства, достаточном для построения реконструкций распределения дифракционных интенсивностей в широких областях плоскостей  $hkl$ ,  $l = 0-6$ .

5. Детальное измерение профилей рефлексов  $[660]$  и  $[0\ 0\ 16]$  для  $R114$  и  $[444]$  для алмаза и эквивалентных им соответственно. О качестве самого кристалла и съёмки свидетельствует значение  $R_{\text{int}}$ , полученное при усреднении интенсивностей эквивалентных отражений в полном массиве данных.

Полученные в ходе такого эксперимента данные позволяют:

1. Определять параметры элементарной ячейки (ПЭЯ) образца с точностью, превосходящей точность их определения в рутинном монокристалльном эксперименте. Для этого проводится  $\phi$ -сканирование рефлексов с поворотом на  $360^\circ$  ((этап 3) стратегии эксперимента). Общий массив наблюдаемых отражений ( $I/\sigma(I) > 3,0$ ) разделяется на два набора, соответствующих отражениям от исследуемого кристалла ( $R114$ ) и эталона (алмаз), и по этим данным проводится корректировка точности определения метрики элементарной ячейки исследуемого кристалла. При уточнении матрицы ориентации  $R114$  уточняется смещение детектора, положение центра детектора относительно первичного пучка и повороты детектора (крен, тангаж, рысканье) относительно идеального положения. При уточнении матрицы ориентации алмаза используются корректирующие поправки для положения детектора, а дополнительным уточняемым параметром является смещение кристалла алмаза из механического центра гониометра (центровка проводится по  $R114$ , типичное расстояние между центрами кристаллов  $R114$  и алмаза составляет 0,10—0,15 мм). После уточнения матриц ориентации делается линейная коррекция ПЭЯ, позволяющая уменьшить систематическую ошибку от неучтенных параметров приборной

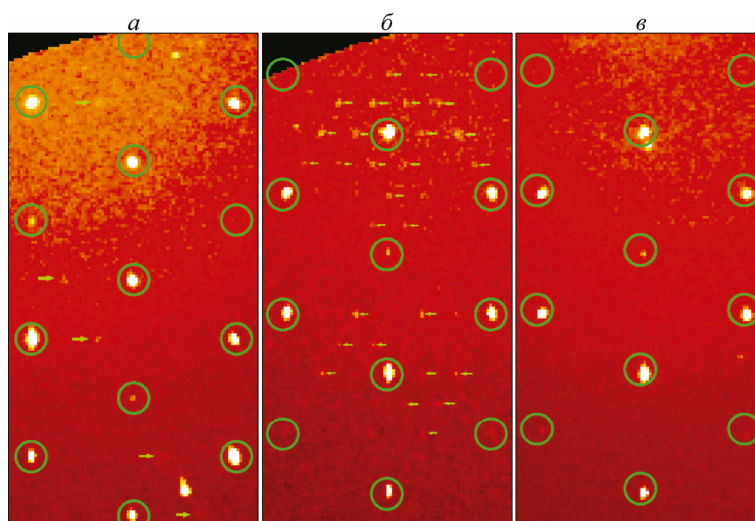


Рис. 6. Реконструкции распределения дифракционной интенсивности в плоскостях  $hk5$  для образца Lu114 с разной степенью насыщения:  $x = 0,0$  ( $V = 3V_0$ ) (а),  $x \sim 0,5$  (б) и  $x \sim 1,1-1,2$  (в)

модели, после которой ПЭЯ алмаза становятся равными эталонным. Как показывают многократные измерения, проведенные для стандартного образца на приборе с разной юстировкой, подобная процедура позволяет уменьшить расхождение между результатами повторных определений (систематическую ошибку) на порядок (около  $10^{-3}$  Å вместо  $10^{-2}$  Å для стандартной обработки "монокристалльного" эксперимента). Это особенно ценно, поскольку изменение в ПЭЯ для различающихся по содержанию кислорода фаз R114 могут быть меньше  $10^{-2}$  Å.

2. Количественно сравнивать интенсивности рефлексов, измеренные в различных экспериментах, основываясь на их коррекции по внешнему ( $\text{Cs}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_2$ ) и внутреннему (алмаз) стандартам, построенным по данным, полученным на этапах 2)–5) стратегии эксперимента.

3. Производить сравнение особенностей диффузного рассеяния и слабых модуляций кристаллической структуры образцов R114, основываясь на данных, полученных на 4) этапе стратегии эксперимента. На рис. 6 приведены новые данные для кристалла  $R = \text{Lu}$  с разной степенью насыщения.

4. Получать данные о наличии фаз с малыми различиями в ПЭЯ, образованию немерозднического двойникования в случае понижения симметрии, основываясь на реконструкциях профилей рефлексов, полученным по данным из 5) этапа стратегии эксперимента. Рефлексы от разных фаз с близкими ПЭЯ становятся хорошо различимы даже в условиях заметной немонохроматичности излучения и других отклонений от идеальности эксперимента (рис. 7), что принципиально невозможно для рутинного монокристалльного эксперимента.

#### ОБОБЩЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ В СТРУКТУРАХ 114 ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА КИСЛОРОДА

Полученные структурные данные для одного кристалла с разной степенью насыщения позволяют создать модельные представления о структурах с промежуточным содержанием кислорода и создать модели взаимных переходов между ними, получить представления о динамике вхождения и диффузии кислорода.

Сравнение полученных методом монокристалльной дифракции структур  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7,0}$  и  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8,2}$ , а также модели [12] для  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8,0}$ , полученной по данным порошковой дифракции синхротронного и нейтронного излучений, позволили найти общие закономерности, происходящие при насыщении фаз R114 кислородом. Описание этих изменений удобно делать, выбрав в качестве структурных фрагментов колонки из координационных полиэдров Co, направленные вдоль направления  $c$  родительской гексагональной ячейки. При этом кристалличе-

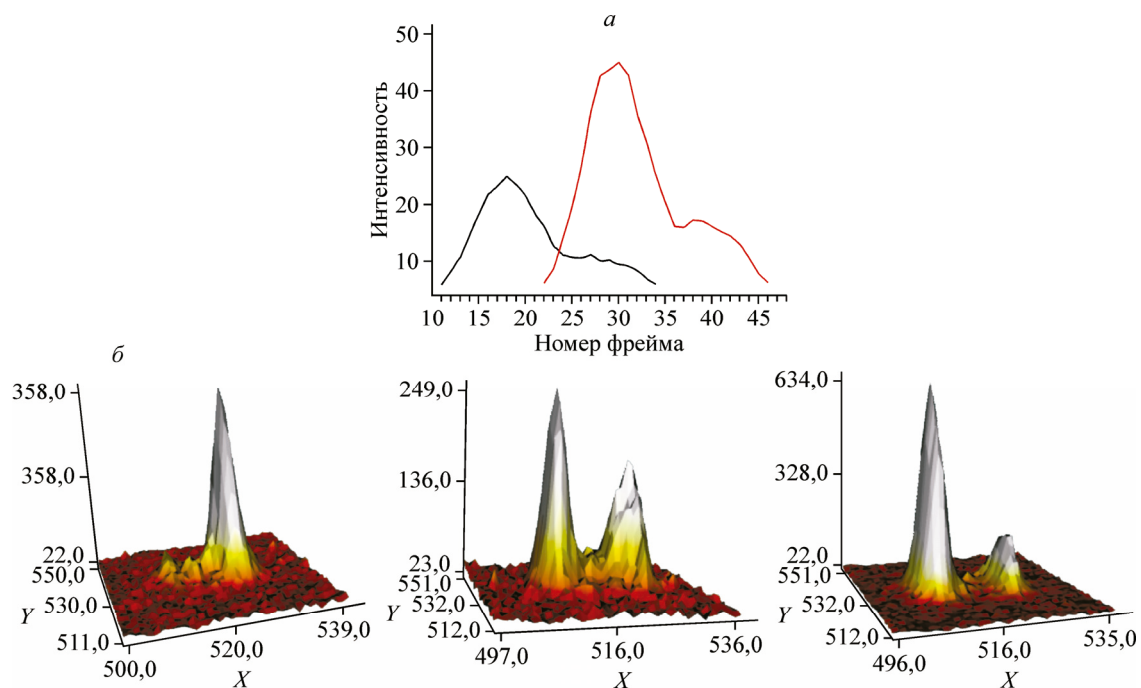


Рис. 7. Разделение профилей рефлексов от двух фаз при  $\omega$ -сканировании с углом поворота  $0,02^\circ$  (а). Полуширина пиков составляет  $0,15^\circ$  с надежным разделением рефлексов от обоих доменов в области 23—33 фреймов (б)

ская структура описывается как объединение таких колонок с разной периодичностью через обобщение "внешних" атомов кислорода. Обнаруженные на данный момент виды таких колонок приведены на рис. 8.

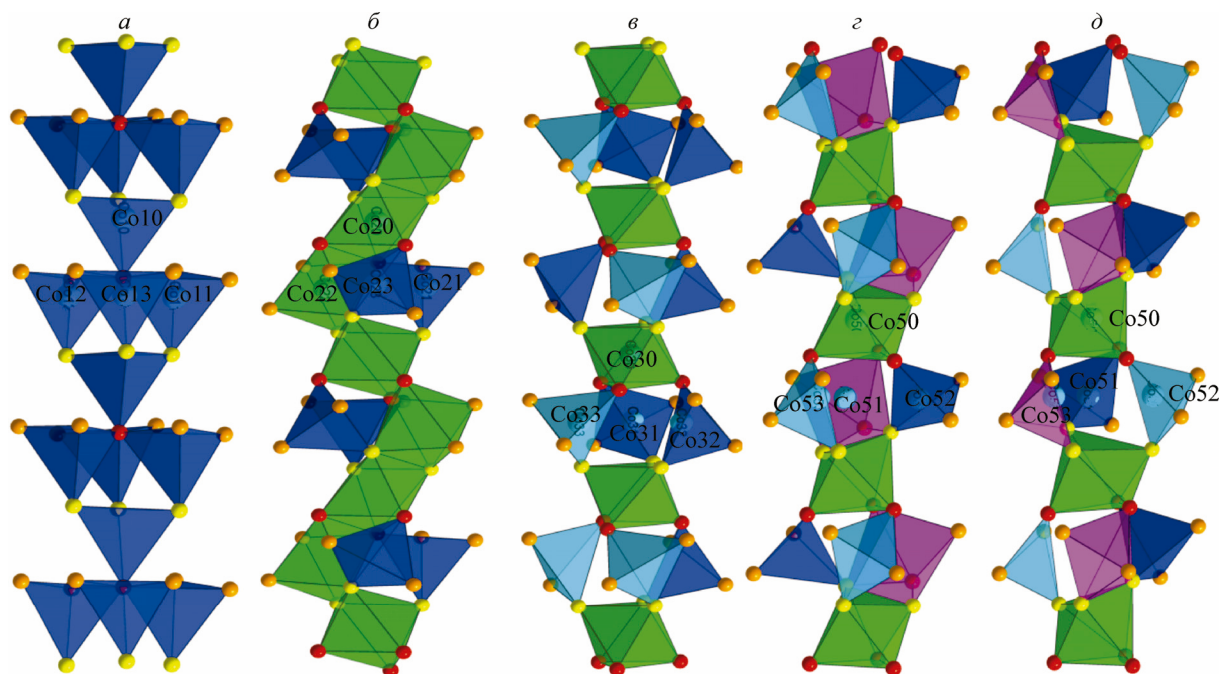


Рис. 8. Пять типов колонок Co-полиэдров в структурных моделях фаз R114 с разной степенью кислородного насыщения [11, 13, 17].

Цветовая легенда для полиэдров кислорода разного типа: синий — тетраэдр, зеленый — октаэдр, светло-синий — искаженный тетраэдр, розовый — четырехугольная пирамида



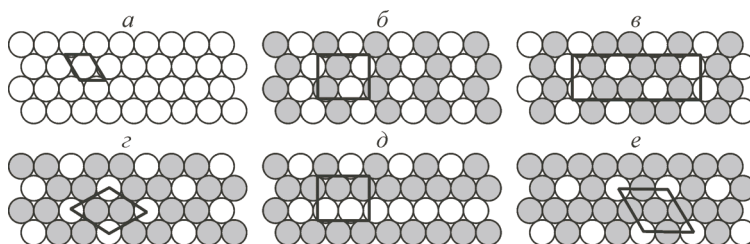


Рис. 9. Расположение насыщенных (светлые круги) и ненасыщенных (темные круги) колонок в структурных моделях  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  для  $x = 0$  (родительская структура [1, 3] (а));  $x = 1,0$  [12] (б);  $x = 1,2$  [17] (в); гипотетические модели для разных предельных составов соединения по кислороду (г—е): без нарушения правила смены направления закручивания в двух смежных насыщенных колонках ( $x = 1,333$  (г)) и с фрустрацией относительно направления закручивания смежных колонок ( $x = 1,5$  (д, е))

Родительская структура для ненасыщенных кислородом фаз R114 состоит только из колонок типа *a* (рис. 9, *a*), построенных из тетраэдрических координационных полиэдров (КП) Co, близких к правильным (см. рис. 8, *a*). В структурной модели, предложенной в [12], имеется два типа колонок в соотношении 1:1 (см. рис. 9, *б*): "ненасыщенные" типа *a* и "насыщенные" типа *б*, содержащие Co как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом окружении в одинаковом количестве (см. рис. 8, *б*). В структурной модели [17] можно выделить еще три типа "насыщенных" колонок с искаженными КП Co (см. рис. 8, *в—д*) с таким же соотношением Co:O, что и в колонке типа *б*.

Интересной особенностью кристаллических структур, содержащих "насыщенные" колонки, является то, что взаимное расположение двух таких соседних колонок не может быть произвольным. При насыщении кислородом происходит локальное искажение колонки таким образом, что "внешние" атомы кислорода, принадлежащие одному треугольному слою, оказываются закрученными в одном направлении. Для согласования фрагментов структуры смежные колонки должны быть закручены в противоположном направлении. Таким образом, используя только описанные правила, оказывается невозможным объяснить строение фаз, содержащих более 1,333 избыточного кислорода на формульную единицу (см. рис. 9, *г*).

Любая попытка добавить "насыщенную" колонку сверх этой стехиометрии должна приводить к противоречиям (фрустрации) в направлении закручивания близлежащих колонок (см. рис. 9, *д* и *е*). Объяснение экспериментального факта существования фаз с содержанием избыточного кислорода сверх  $x = 1,333$  может быть согласовано с данной моделью, если предположить, что (а) синхронность скручивания не является обязательной, или (б) существует возможность образования "пересыщенных" колонок. В первом случае стоит ожидать образования зон с высоким содержанием атомов кислорода в пространстве между колонками, так как часть "внешних" атомов кислорода перестанет обобществляться. Во втором случае зоны с высоким содержанием атомов кислорода будут локализованы внутри колонок. Такие драматические изменения делают вероятным появление новой фазы для образцов с насыщением больше  $x = 1,333$ .

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной работы найдены условия выращивания беспримесных кристаллов  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  и  $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$ . Установлена ступенчатая зависимость температурного насыщения кислородом кристаллов  $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$  и отработана методика, позволяющая получать кристаллы промежуточных составов с однородным распределением кислорода по объему. Выявлена недостаточность рутинного подхода к сбору дифракционных данных и их обработке для установления структурных параметров. Разработан стратегический подход к получению прецизионных дифракционных данных, отражающих поэтапные структурные изменения, происходящие в процессе насыщения кислородом одного и того же кристалла.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Valdor M., Andersson M.* // *Solid State Sci.* – 2002. – **4**. – P. 923.
2. *Valdor M.* // *Solid State Sci.* – 2004. – **6**. – P. 251.
3. *Pauling L., Klug H.P., Winchell A.N.* // *Am. Mineral.* – 1935. – **20**. – P. 492.
4. *Aminoff G.* // *Kunglia Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar.* – 1933. – **11**. – P. 1.
5. *Karpinen M., Yamauchi H., Otani S. et al.* // *Chem. Mater.* – 2006. – **18**. – P. 490.
6. *Raveau B., Pralong V., Caignaert V., Maignan A.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2011. – **637**. – P. 1079.
7. *Parkkima O., Karppinen M.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – P. 4056.
8. *Manuel P., Chapon L.C., Radaelli P.G., Zheng H., Mitchell J.F.* // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – **103**. – P. 037202-1.
9. *Hug A., Mitchell J.E., Zheng H. et al.* // *J. Solid State Chem.* – 2006. – **179**. – P. 1136.
10. *Козеева Л.П., Подберезская Н.В., Смоленцев А.И., Каменева М.Ю., Данилович В.С.* // *Журн. структур. химии.* – 2008. – **49**, № 6. – С. 1109.
11. *Подберезская Н.В., Смоленцев А.И., Козеева Л.П., Каменева М.Ю., Лавров А.Н.* // *Кристаллография.* – 2013. – **58**, № 4. – С. 598.
12. *Ewald P.P., Hermann C.* // *Strukturebericht.* – 1913—1928. – **B1**. – S. 78.
13. *Chmaissem O., Zheng H., Hug A. et al.* // *J. Solid State Chem.* – 2008. – **181**. – P. 664.
14. *Алексеев А.В., Каменева М.Ю., Козеева Л.П., Лавров А.Н., Подберезская Н.В., Смоленцев А.И., Шмаков А.Н.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* – 2013. – **77**, № 2. – С. 173.
15. *Jia Y., Jiang H., Valkeala M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – **131**. – P. 4880.
16. *Подберезская Н.В., Козеева Л.П., Каменева М.Ю., Смоленцев А.И., Алексеев А.В., Лавров А.Н.* // *Кристаллография.* – 2011. – **56**, № 3. – С. 459 – 469.
17. *Подберезская Н.В., Болотина Н.Б., Комаров В.Ю., Каменева М.Ю., Козеева Л.П., Лавров А.Н., Смоленцев А.И.* // *Кристаллография.* – 2015. – **60**, № 4. – С. 538.
18. *Комаров В.Ю., Подберезская Н.В., Каменева М.Ю., Смоленцев А.И., Козеева Л.П., Лавров А.Н.* // *Завод. лаб. Диагностика материалов.* – 2015. – **81**, № 2. – С. 28.
19. *Комаров В.Ю., Подберезская Н.В., Каменева М.Ю., Козеева Л.П., Лавров А.Н.* // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2016. – **24**. – С. 129.
20. *Козеева Л.П., Каменева М.Ю., Лавров А.Н., Подберезская Н.В.* // *Неорганические материалы.* – 2013. – **49**, № 6. – С. 668.
21. *Lavrov A.N., Kozeeva L.P.* // *Physica C.* – 1995. – **248**. – P. 365.
22. *Taskin A.A., Lavrov A.N., Ando Y.* // *Phys. Rev. B.* – 2005. – **71**. – P. 1344142005.
23. Bruker AXS Inc. (2004) APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.14) Bruker Advanced X-ray solution, Madison, USA, 1984. – P. 64.