

УДК 548.31

DOI: 10.15372/KhUR20160202

Структурный отклик на насыщение кислородом кристаллов гексагонального кобальтата состава $YBaCo_4O_{7+x}$

В. Ю. КОМАРОВ^{1,2}, Н. В. ПОДБЕРЕЗСКАЯ¹, М. Ю. КАМЕНЕВА¹, Л. П. КОЗЕЕВА¹, А. Н. ЛАВРОВ¹¹Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: komarov_v_y@ngs.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

Аннотация

На основе анализа экспериментальных данных о структурных изменениях гексагонального кобальтата $YBaCo_4O_7$ при насыщении кислородом до составов $YBaCo_4O_8$ и $YBaCo_4O_{8.4}$ выделены значимые атомные группировки в Со-подрешетке для обобщенного описания происходящих искажений. Наглядно представлена цепочка структурных трансформаций, происходящих при внедрении кислорода, оценена максимально возможная в рамках данной модели степень насыщения.

Ключевые слова: кислородный обмен, кобальтаты, четырехъядерные кобальт-кислородные фрагменты, слоистые структуры

ВВЕДЕНИЕ

Активные исследования соединений $RBaCo_4O_{7+x}$ ($R = Y$, редкоземельный элемент), впервые полученных в 2002 г. [1], начались после обнаружения их необычной способности скачкообразно поглощать и отдавать до 1.5 формульных единиц кислорода при относительно низкой температуре (~300 °C) [2]. Изучение “родительского” соединения $RBaCo_4O_7$ показало, что его структура содержит чередующиеся слои CoO_4 тетраэдров с треугольной решеткой и решеткой Кагомэ и с учетом замены позиции одного из кислородов атомом бария представляет собой четырехслойную упаковку анионов, образованную по законам гексагональной плотнейшей укладки (пр. гр. $R\bar{6}_3mc$, $a_{hex} = 6.3058(4)$, $c_{hex} = 10.2442(7)$ Å, $Z = 2$) [1, 3]. Хотя в гексагональной плотноупакованной структуре отсутствуют позиции, подходящие для размещения дополнительных кислородов, обнаружено, что эти оксиды могут обратимо увеличивать

содержание кислорода в необычно широких пределах, вплоть до $x \sim 1.5$ [2, 4]. О структурных изменениях, происходящих при насыщении кислородом, до сих пор известно мало. Анализ структуры образца состава $RBaCo_4O_8$ методами порошковой дифрактометрии [5] выявил, что симметрия кристаллической решетки насыщенного кислородом образца становится ромбической, пр. гр. $Pbc2_1$, $a_0 = 12.790$, $b_0 = 10.845$, $c_0 = 10.149$ Å ($a_0 \approx 2a_{hex}$, $b_0 \approx a_{hex}\sqrt{3}$, $c_0 \approx c_{hex}$). Авторы [5] предложили структурную модель, в которой половина ионов кобальта в слоях с треугольной решеткой приобретает октаэдрическую координацию, что способствует формированию вдоль оси b чередующихся зигзагообразных цепочек из октаэдров CoO_6 и оставшихся от прежней структуры тетраэдров CoO_4 . Наряду с этим, в структуре возникают зигзагообразные цепочки октаэдров вдоль оси c за счет октаэдров CoO_6 , которые формируются также в слоях с решеткой Кагомэ. В ходе проведенного нами исследования монокристалла

состава $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8.4}$ методом РСА [6, 7] обнаружена иная ромбическая ячейка (пр. гр. $Pbc2_1$, $a_1 = 31.93$, $b_1 = 10.87$, $c_1 = 10.08 \text{ \AA}$, $V = 3498 \text{ \AA}^3$), переход в которую из “родительской” гексагональной ячейки выражается действием матрицы 500/120/001 на гексагональный базис. Параметры данной ромбической и исходной гексагональной ячеек связаны уравнениями: $a_1 \approx 5a_{\text{hex}}$, $b_1 \approx a_{\text{hex}}\sqrt{3}$, $c_1 \approx c_{\text{hex}}$. Таким образом, в зависимости от степени насыщенности кислородом в соединениях $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ могут, по-видимому, реализовываться различные варианты симметрии и метрики элементарных ячеек.

В данной работе проведен анализ имеющихся экспериментальных структурных данных и предложен подход для описания топологических изменений структуры, происходящих с ростом содержания кислорода.

АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$

При насыщении соединения кислородом происходит изменение в координации всех катионов [5, 7]. Однако в случае координационных полиэдров Y и Ba они носят сложный характер, что, по-видимому, связано с преимуще-

ственно ионным взаимодействием катионов с анионной подрешеткой. Изменения, происходящие в кобальт-кислородной подрешетке, играют структуроопределяющую роль и, в отличие от Y и Ba, для катионов Co наблюдается ограниченный набор координационных полиэдров.

Для описания структурных моделей введем условные обозначения. В качестве структурообразующих фрагментов кислородно-кобальтовой подрешетки рассмотрим группу из четырех кобальт-кислородных тетраэдров, объединенных по общей вершине (далее “четырёхъядерные фрагменты”, рис. 1, а, б) и имеющих в родительской структуре стехиометрию $[\text{Co}_4\text{O}_7]$. Эти фрагменты объединяются в “стопки”, образуя колонки (см. рис. 1, в). Фрагмент содержит три типа атомов кислорода: 1) “внутренние” атомы $\mu_4\text{-O}^a$ (здесь и далее μ_n обозначает атомы кислорода с координационным числом, равным n , а верхний индекс – тип атома кислорода), по которым происходит объединение четырех тетраэдров; 2) “внутриколоночные” $\mu_2\text{-O}^b$, по которым четырехъядерные фрагменты объединяются в колонки, направленные вдоль оси c ; 3) “межколоночные” $\mu_2\text{-O}^c$, по которым про-

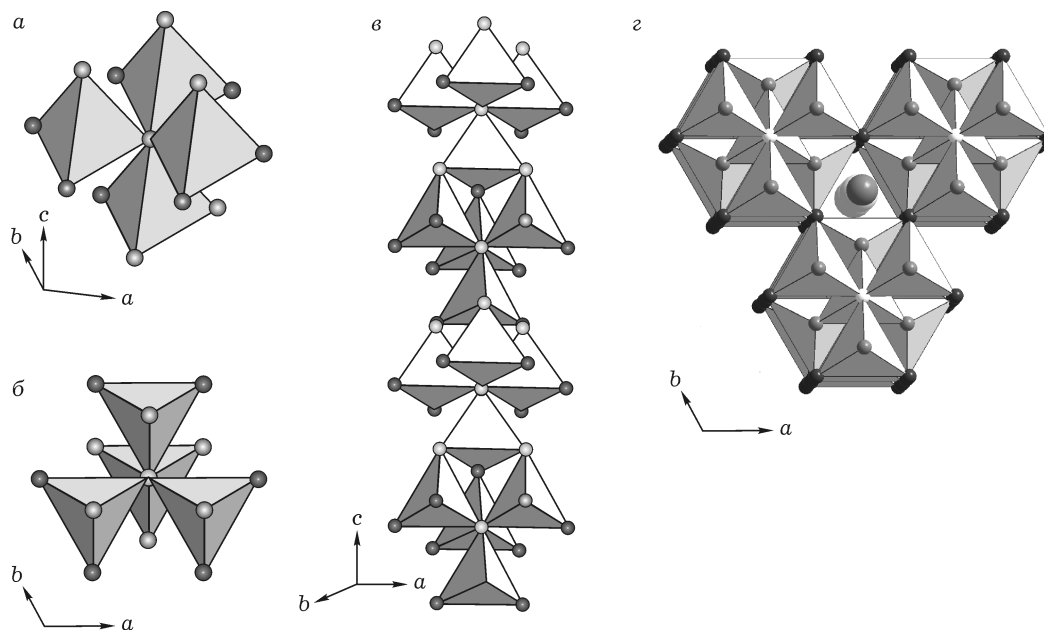


Рис. 1. Вид четырехъядерного фрагмента $[\text{Co}_4\text{O}_7]$ (а, б), колонка $[\text{Co}_4\text{O}_7]_n$ (в), стыковка колонок (з). Здесь и на рис. 2: маленькие шары – атомы кислорода (O^a – белого цвета, O^b – светло-серого, O^c – темно-серого), крупные шары – атомы иттрия (серого цвета) и бария (белого цвета).

исходит объединение смежных колонок (см. рис. 1, з). Атомы типов O^a и O^c в родительской структуре находятся вблизи системы плоскостей, перпендикулярных оси c ($z \approx 0.25$ и 0.75), в которых они располагаются по закону плотнейшей упаковки шаров. Атомы типа O^b лежат в плоскостях с $z \approx 0.0$ и 0.5 и образуют другой слой – Кагомэ, шестиугольные циклы которого центрируются ионами бария. Все колонки, построенные из тетраэдров кобальта, в структуре ориентированы одинаково (пр. гр. $R\bar{6}_3mc$ – полярная группа симметрии), каждая колонка окружена шестью смежными (см. рис. 1, в, з). Три атома кобальта (далее – тип Co^1) в четырехъядерном фрагменте, в координационные полиэдры которых входит только по одному атому μ_2-O^2 , имеют приблизительно одинаковые координаты по оси c ($z \approx 0.3$ и 0.8). Еще для одного атома кобальта (тип Co^2), содержащего в первой координационной сфере три атома μ_2-O^2 , $z \approx 0.1$ и 0.6 .

Между каждой тройкой колонок имеются “каналы”, в которые включаются катионы Ва и Y (см. рис. 1, з). В рамках канала происходит чередование катионов разных типов, при этом в родительской структуре катионы Y оказываются в октаэдрическом окружении ($3\mu_2-O^b + 3\mu_2-O^c$), а атомы бария – в антикубооктаэдрическом ($3\mu_2-O^c + 6\mu_2-O^b + 3\mu_2-O^c$).

В структурной модели соединения состава $YBaCo_4O_8$, предложенной в [5], наряду с четырехъядерными фрагментами $[Co_4O_7]$ (рис. 2, а) появляются фрагменты с большим содержанием кислорода $[Co_4O_9]$ (см. рис. 2, б). Внедрение дополнительного кислорода происходит во внутренней части четырехъядерного фрагмента. При этом вместо одного атома μ_4-O^a появляются три атома кислорода, один из которых принадлежит трем координационным полиэдрам, а два остальных – только двум (один μ_3-O^a и два μ_2-O^a соответственно). В соответствии с этим координационное окружение одного из катионов Co^1 и катиона Co^2 становится октаэдрическим. В структурной модели для $YBaCo_4O_8$ [5] каждый из типов четырехъядерных фрагментов сегрегируется по разным колонкам; распределение колонок $[Co_4O_7]_8$ и $[Co_4O_9]_\infty$ показано на рис. 3, б.

В структурной модели, предложенной для состава $YBaCo_4O_{8.2}$ [6, 7], на элементарную ячейку приходится пять симметрически неэк-

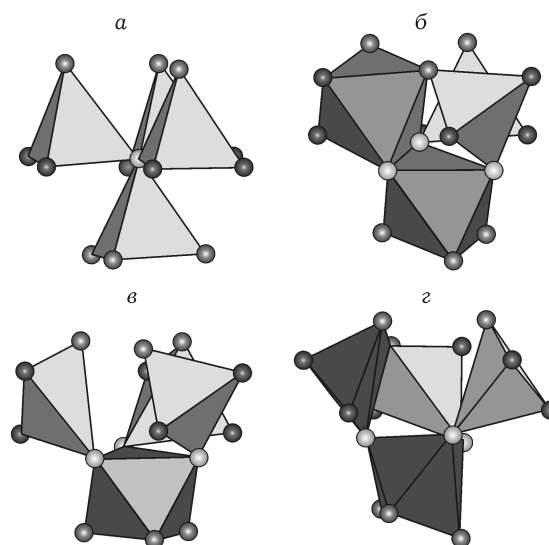


Рис. 2. Вид четырехъядерного фрагмента $[Co_4O_7]$ (а) и различные варианты геометрии фрагментов с дополнительным кислородом $[Co_4O_9]$ (б–з). Обозн. см. рис. 1. Полиэдры: белого цвета – тетраэдр, серого – октаэдр, темно-серого – четырехугольная пирамида.

вивалентных колонок. Наряду с практически неискаженными колонками $[Co_4O_7]_\infty$, наблюдаются три типа кислородонасыщенных колонок $[Co_4O_9]_\infty$ с отличающейся геометрией. Первый тип колонок $[Co_4O_9]_\infty$ совпадает с описанным в модели [5] и содержит два октаэдрических и два тетраэдрических координационных полиэдра кобальта на четырехъядерный фрагмент. Во втором типе октаэдрическое окружение имеется только для Co^2 , а все три катиона типа Co^1 имеют искаженную тетраэдрическую координацию (см. рис. 2, в). В третьем типе катионы в позициях типа Co^2 также имеют октаэдрическое кислородное окружение, а координационными полиэдрами для Co^1 являются слабоискаженный тетраэдр, сильноискаженный тетраэдр и квадратная пирамида (см. рис. 2, з).

Независимо от типа колонки $[Co_4O_9]_\infty$ происходят следующие существенные изменения геометрии четырехъядерного фрагмента:

1. Атомы кислорода O^c выходят из одной плоскости с O^a в сторону атомов Co^1 , причем сдвиг трех атомов кислорода O^c незначителен, а три других атома O^c сдвигаются существенно и располагаются по другую сторону от атомов Co^1 .

2. Атомы кислорода O^b и O^c Co^1 -тетраэдров испытывают значительный сдвиг в плоскости ab . Наиболее существенный латеральный сдвиг (т. е. сдвиг в плоскости, перпенди-

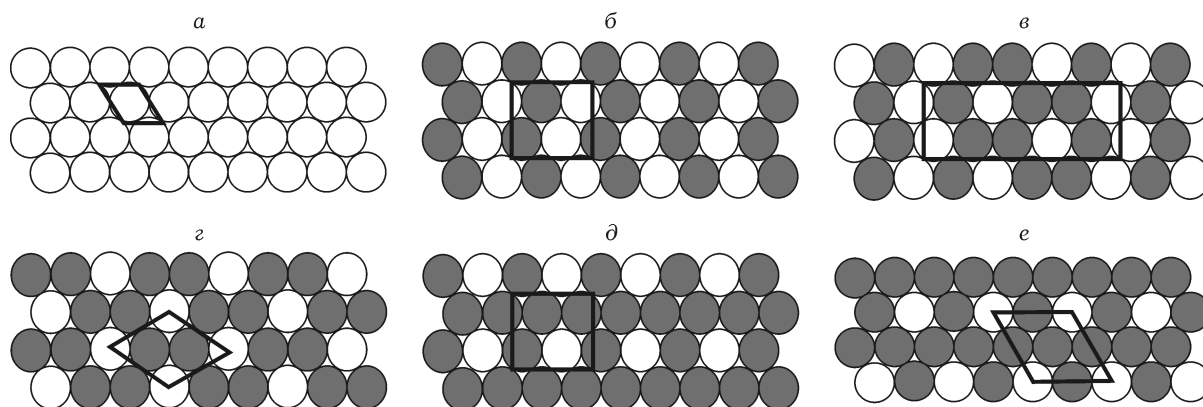


Рис. 3. Расположение насыщенных (светлые круги) и ненасыщенных (темные круги) колонок в структурных моделях $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$. Значения x : $a - 0$ (родительская структура, [1, 3]); $b - 1.0$ [5]; $c - 1.2$ [7], $d - 1.333$ (предельная гипотетическая модель без нарушения правила смены направления закручивания в двух смежных насыщенных колонках), $d, e - 1.5$ (высокосимметричные модели, отношение числа ненасыщенных и насыщенных колонок равно $1:3$, фрустрация относительно направления закручивания смежных колонок).

кулярной направлению с) наблюдается для атомов O^b : их позиции практически совпадают с позициями O^b -атомов, принадлежащих Co^2 -октаэдру того же фрагмента.

Эти изменения можно описать как симбатный поворот каждого из Co^1 -тетраэдров вокруг оси, проходящей через середины их ребер O^a-O^b и O^c-O^c , причем степень поворота для каждого из тетраэдров может заметно отличаться. Поворот трех тетраэдров можно описать как “закручивание” четырехъядерного фрагмента в одном из направлений (по часовой стрелке либо против) вдоль оси c . Для того чтобы эти изменения не нарушали структуру кобальт-кислородного каркаса в целом, необходимо, чтобы направления “закручивания” в двух смежных колонках четырехъядерных фрагментов были противоположными.

В кислородонасыщенных колонках первого и третьего типов, за исключением поворота Co^1 -полиэдров, наблюдаются также латеральные смещения “верхнего” (у Co^1 -ионов) и “нижнего” (у Co^2 -ионов) треугольников из O^b . Такое смещение для насыщенных колонок первого типа связано с невозможностью поворота одного из тетраэдров, разделяющего O^c -вершины с двумя смежными ненасыщенными колонками. Вместо этого происходит поворот Co^2 -октаэдра, в результате чего колонка становится “волнистой”. Структурные причины латерального смещения O^b -треуголь-

ников в насыщенных колонках третьего типа неочевидны. Отчасти такое смещение может быть связано с несовершенством описываемой модели в этом сильно разупорядоченном фрагменте структуры. Однако, по-видимому, существуют и кристаллохимические причины искажения геометрии колонок. Стоит отметить, что смещения O^b -треугольников в этих колонках носят различный характер. В первом случае наблюдается латеральный сдвиг всех трех атомов O^b , при этом все O^b -треугольники в колонке ориентированы параллельно друг другу. Во втором случае происходит латеральное смещение только двух из трех атомов O^b , а наклоны “верхнего” и “нижнего” O^b -треугольников в каждом четырехъядерном фрагменте оказываются неодинаковыми.

Необходимо отметить, что между насыщенными колонками разных типов нет принципиальных (“топологических”) отличий. Координационные полиэдры Co^1 , расположенные в неэквивалентных колонках, незначительно различаются только по сдвигам позиций атомов в кислородной подрешетке и смещениям позиций кобальта относительно нее.

Из-за существенных смещений атомов каркаса при насыщении структуры кислородом критично изменяются и координационные полиэдры Y и Ba. Одна из интересных особенностей изменения структуры связана с понижением координационного числа (КЧ) для ионов Ba по сравнению с родительской структурой.

Для ионов Y КЧ во всех случаях больше по сравнению с КЧ в родительской структуре.

Описанный способ повышения содержания кислорода в структуре $YBaCo_4O_{7+x}$, основанный на расщеплении позиций O^a , имеет ограничение на степень насыщения x . Это связано с тем, что в двух смежных насыщенных колонках закручивание Co^1 -полиэдров должно происходить в противоположных направлениях. Поскольку это условие не может быть выполнено для тройки взаимно смежных колонок, то в рамках такой модели деформации структуры только две из трех колонок могут быть “насыщены”. Таким образом, максимальная возможная степень насыщения будет достигаться в структуре, где каждая насыщенная колонка окружена тремя насыщенными и тремя ненасыщенными, а каждая ненасыщенная колонка – шестью насыщенными (см. рис. 3, з). При этом достигается $x = 1.33$, а максимальная возможная симметрия для такой структуры будет гексагональной с элементарной ячейкой, утроенной относительно родительской.

Понижение симметрии возможно по причине упорядоченного изменения координационных полиэдров ионов кобальта. Экспериментально, согласно термогравиметрическим данным [2, 4], наблюдаются степени насыщения до 1.5 атомов кислорода на формульную единицу, поэтому можно предположить, что описанный “механизм” насыщения будет не единственным. Размещение “дополнительного” кислорода может реализоваться в нескольких вариантах: 1) за счет снятия ограничений на направление закручивания смежных колонок (тогда необходимая степень насыщения достигается при соотношении ненасыщенных и насыщенных колонок, равном 1 : 3, см. рис. 3, д, е); 2) за счет образования ионов O_2^2- [7]; 3) при заполнении других позиций включения кислорода, не обнаруженных в известных структурных моделях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами проведен кристаллохимический анализ имеющихся экспериментальных данных для кислородонасыщенных кобальтатов семейства $YBaCo_4O_{7+x}$. Выделены значимые струк-

турные единицы кислородно-кобальтового каркаса – четырехъядерные фрагменты исходного состава $[Co_4O_7]$ и кислородонасыщенные $[Co_4O_9]$, во внутреннюю часть которых внедрен дополнительный кислород. Показано, что каждый из этих типов фрагментов объединяется в колонки, направленные вдоль оси с. Конкретная геометрия фрагментов $[Co_4O_9]$ внутри колонки и закономерность расположения насыщенных и ненасыщенных кислородом колонок определяются правилом смены направления “закручивания” в двух смежных насыщенных колонках и зависит от степени кислородного допирования.

В данной работе не рассмотрен ряд особенностей локальной структуры, которые могут оказывать сильное влияние на важные свойства исследуемого оксида и их зависимость от степени насыщения кислородом. Таким образом, вопрос о возможном образовании частично насыщенных колонок пока остается открытым, как и о размещении в рамках одной колонки четырехъядерных фрагментов с различными типами смещений ионов кобальта и, соответственно, с различным набором их координационных полиэдров. Для ответа на эти вопросы и поиска других механизмов насыщения оксидов данного структурного типа необходимы дальнейшие исследования. Многообещающим, с нашей точки зрения, является комплексный подход, предполагающий моделирование структур $YBaCo_4O_{7+x}$ с различной степенью насыщения с привлечением ряда расчетных методов и исследование особенностей диффузного рассеяния рентгеновского излучения, наблюдаемого на кристаллах этих соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Valldor M., Andersson M. // *Solid State Sci.* 2002. Vol. 4. P. 923–931.
- 2 Karppinen M., Yamauchi H., Otani S., Fujita T., Motohashi T., Huang Y., Valkeapaa M., Fjellvag H. // *Chem. Mater.* 2006. Vol. 18. P. 490–494.
- 3 Подберезская Н. В., Смоленцев А. И., Козеева Л. П., Каменева М. Ю., Лавров А. Н. // *Кристаллография.* 2013. Т. 58, № 4. С. 598–602.
- 4 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. Т. 77, № 2. С. 173–176.
- 5 Chmaissem O., Zheng H., Huq A., Stephens P. W., Mitchell J. F. // *J. Solid State Chem.* 2008. Vol. 181. P. 664–672.

6 Комаров В. Ю., Подберезская Н. В., Каменева М. Ю., Смоленцев А. И., Козеева Л. П., Лавров А. Н. // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 2. С. 28–35.

7 Подберезская Н. В., Болотина Н. Б., Комаров В. Ю., Каменева М. Ю., Козеева Л. П., Лавров А. Н., Смоленцев А. И. // Кристаллография. 2015. Т. 60, № 4. С. 538–546.