

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 661.8...2:546.41:546.431:546.562:546.654

ФАЗА СОСТАВА  $\text{CaBaLaCu}_2\text{FeO}_{7,5}$ : СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, МЕССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ

© 2009 В. Г. Бекешев, Ю. Н. Кильянов, Р. А. Стукан\*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва**Статья поступила 10 марта 2009 г.*

Из предварительно синтезированных двойных оксидов  $\text{CaCuO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  и  $\text{BaFeO}_2$ , обогащенного до 14,7 % по  $^{57}\text{Fe}$ , синтезирована фаза состава  $\text{CaBaLaCu}_2\text{FeO}_{7,5}$ , имеющая ромбическую сингонию с параметрами кристаллической ячейки  $a = 0,3882(3)$ ,  $b = 0,3911(3)$ ,  $c = 1,1823(8)$  нм. На основании анализа мессбауэровских спектров сделан вывод, что атомы железа занимают в решетке только позиции Cu(1), причем более 90 % из них находятся в валентном состоянии  $\text{Fe}^{4+}$  (80 % данных атомов имеют тетрагонально-пирамидальную координацию).

**Ключевые слова:** высокотемпературные сверхпроводники, системы 123, мессбауэровская спектроскопия  $^{57}\text{Fe}$ , рентгенофазовый анализ.

Настоящая работа является продолжением цикла наших статей, посвященных изучению возможности селективного и полного замещения отдельных позиций атомов меди в системах 123 на атомы других элементов [1—7, 9]. Большое внимание при этом уделялось замещению меди на атомы железа [1, 2, 4, 9], поскольку железо является мессбауэровским элементом и на основе анализа мессбауэровских спектров можно получить информацию о валентном состоянии и координации атомов железа в исследуемом образце. В случае систем 123 для получения высококачественных спектров необходимо обогащение образцов по изотопу  $^{57}\text{Fe}$ , при этом на основе анализа данных спектров можно получить не только информацию о валентном состоянии и координации атомов железа, но также сделать выводы о замещении ими позиций Cu(1) или Cu(2) [1, 2, 4, 8, 9].

Общим выводом работ этого цикла является то, что для успешного осуществления синтеза фаз 123 с селективным и полным замещением отдельных позиций атомов меди на атомы других элементов необходим выбор соответствующего состава системы, чтобы избежать противоречий между валентными и координационными требованиями входящих в систему элементов. Синтез фаз 123, в которых предполагается заместить позиции Cu(1), необходимо проводить в мягких условиях при пониженных температурах (не выше 800 °С) и при повышенном давлении кислорода, чтобы в процессе синтеза избежать образования ионов  $\text{Cu}^+$ , избирательно занимающих позиции Cu(1) и препятствующих замещению этих позиций атомами других элементов. Синтез фаз 123, в которых предполагается заместить позиции Cu(1), необходимо, напротив, проводить в условиях, способствующих образованию в процессе синтеза  $\text{Cu}^+$  (вакуум, температура порядка 950 °С).

Целью настоящей работы являлся синтез фазы 123 с селективным и полным замещением позиций Cu(1) ионами  $\text{Fe}^{4+}$  в тетрагонально-пирамидальной координации. Такая координация в структуре 123 требует полного заселения кислородных позиций O4 и половины позиций O5 (нумерация согласно [8]), так что синтезируемая фаза должна иметь индекс по кислороду 7,5. При таком значении индекса по кислороду и нахождении  $\text{Fe}^{4+}$  в позициях Cu(1) и  $\text{Cu}^{2+}$  в позициях Cu(2) суммарный заряд ионов в позициях Q (общее обозначение для позиций Y и Ba [7])

\* E-mail: stukan07@mail.ru

должен быть равен семи, как и в случае классических систем 123. Однако при составе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{FeO}_x$  однофазную систему получить не удалось. Заселению кислородных позиций O5 в системах 123 способствует замещение Ba на La [10, 11], поэтому для синтеза фаз 123, содержащих  $\text{Fe}^{4+}$  в позициях Cu(1) в тетрагонально-пирамидальной координации, был выбран состав  $\text{CaBaLaCu}_2\text{FeO}_x$ .

**Методика эксперимента.** Синтез проводили из предварительно полученных двойных оксидов по методике, подробно описанной в [1]. К смеси тщательно растертых в агатовой ступке порошков  $\text{CaCuO}_{2,13}$ ,  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  и  $\text{BaFeO}_{2,88}$ , обогащенного до 14,7 % по  $^{57}\text{Fe}$ , взятых в молярном соотношении 1:0,5:1, в качестве флюса был добавлен  $\text{NaNO}_3$  из расчета ~0,3 г  $\text{NaNO}_3$  на 5 г смеси. Для обеспечения большей гомогенности шихты после добавления  $\text{NaNO}_3$  ее еще дважды перетирали в агатовой ступке и прессовали в таблетки при давлении до 15 кбар. Таблетки предварительно выдерживали на воздухе при 340 °С, что немного выше  $T_{\text{пл}}$  нитрата натрия, в течение 10 ч для равномерной пропитки образцов расплавом  $\text{NaNO}_3$ , далее прогревали, постепенно повышая температуру и выдерживая по 10 ч при 450, 500, 550 и 600 °С. Затем проводили отжиг реакционной смеси в токе кислорода при 800 °С в общей сложности в течение 100 ч с тремя промежуточными перетираниями в агатовой ступке под этанолом и прессованием в таблетки, после чего температуру отжига повысили до 880 °С при одновременном повышении давления кислорода до двух атмосфер. После 80 ч отжига в таких условиях образец насыщали кислородом при 400—500 °С в течение 30 ч: 500 °С — 5 ч, 400 °С — 5 ч, 500 °С — 5 ч, 400 °С — 5 ч, 500 °С — 5 ч, 400 °С — 5 ч, остывание в реакторе в токе кислорода до 100 °С в течение 8 ч.

Рентгенографические исследования синтезированных образцов проводили на дифрактометре URD-6 с использованием медного антикатада ( $\text{CuK}_\alpha$ , Ni-фильтр). Параметры элементарных ячеек определяли по программе LATCON.

Содержание кислорода в образцах (включая промежуточные соединения) определяли с применением разработанного нами ранее волюмометрического метода [12]. Точность определения индекса по кислороду составляла  $\pm 0,02$ .

**Результаты и их обсуждение.** Как указывалось выше, синтез систем 123, в которых предполагается провести замещение позиций Cu(1), рекомендуется проводить в мягких условиях: в атмосфере кислорода и при температуре ~800 °С, чтобы избежать образования в системе  $\text{Cu}^+$ , направляющего синтез в сторону образования тетрагональной фазы и препятствующего вхождению в позиции Cu(1) других элементов. Однако в нашем случае, как и в случае синтеза алюминий- и магнийзамещенных систем 123 [5, 6], попытка проведения синтеза при 810 °С не привела к успеху: даже после 100 ч отжига (в общей сложности) содержание фазы 123 в образце по данным РФА не превышало 60 %. В связи с этим температуру синтеза повысили до 880 °С, а чтобы компенсировать восстанавливающее действие на медь повышения температуры, давление кислорода в реакторе было повышено до двух атмосфер.

Рентгенограмма полученного в таких условиях и насыщенного кислородом образца приведена на рис. 1. Видно, что положение всех интенсивных и ряда малоинтенсивных пиков хорошо описывается в рамках представлений о том, что основу образца (не менее 90—95 %) составляет орторомбическая фаза со структурой типа 123 с параметрами кристаллической ячейки  $a = 0,3882(3)$ ,  $b = 0,3911(3)$ ,  $c = 1,1823(8)$  нм. Положение ряда оставшихся неидентифицированными малоинтенсивных пиков на рентгенограмме, как и в случае других работ этой серии [1—7], может быть хорошо описано в рамках представлений о наличии сверхструктуры с удвоенными значениями всех трех параметров кристаллической ячейки:  $a' = 2a$ ,  $b' = 2b$ ,  $c' = 2c$  (на рис. 1 отмечены знаком \*). Рентгеноструктурные данные указывают также на наличие в образце небольших количеств  $\text{BaCuO}_2$  (отмечено знаком •) и  $\text{CuO}$  (отмечено знаком ↓), часто наблюдающихся в системах 123, и некоторых других неидентифицированных фаз. Однако общее содержание примесных фаз не превышает 10 %. Следует отметить, что при попытке синтеза фазы при 880 °С, без проведения предварительного длительного отжига при 800 °С, образец с достаточно большим содержанием фазы 123 получить не удалось. Согласно данным волюмометрии,

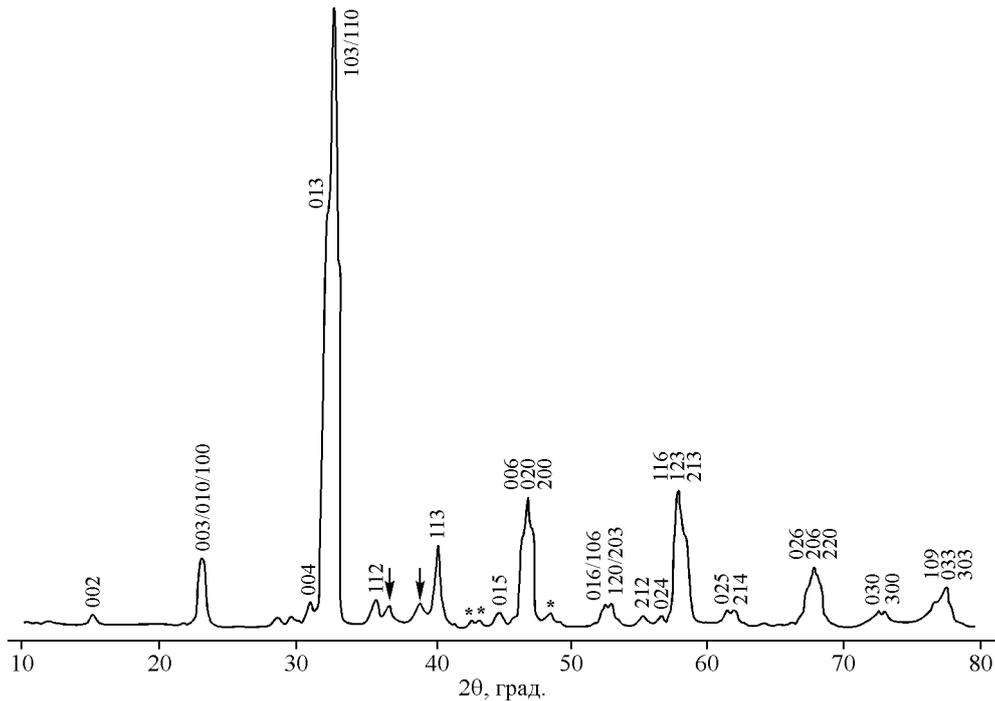


Рис. 1. Рентгенограмма системы  $\text{CaBaLaCu}_2\text{FeO}_{7,5}$

индекс по кислороду синтезированной системы был равен 7,45, что несколько ниже теоретического значения 7,5.

Сведения о химическом состоянии атомов железа в образце были получены на основе анализа мессбауэровского спектра синтезированного образца, приведенного на рис. 2. Суммарный спектр достаточно хорошо может быть аппроксимирован четырьмя парциальными спектрами, причем его основу (около 80 %) составляет дублет с изомерным сдвигом  $\delta = 0,06$  мм/с и квадрупольным расщеплением  $\varepsilon = 1,69$  мм/с. Величина  $\delta$  этого дублета характерна для  $\text{Fe}^{4+}$ , а  $\varepsilon$  достаточно близко по величине к квадрупольному расщеплению для ионов  $\text{Fe}^{4+}$  в позициях Cu(1) с тетрагонально-пирамидальной координацией в классических соединениях 123, допированных железом [8, 9], а также в системе  $\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{FeO}_7$  [1] (к.р. = 1,75—1,80 мм/с). Это различие в величинах к.р. связано, по-видимому, с различиями в параметрах кристаллических ячеек и, как следствие, с некоторым различием координационных полиэдров  $\text{FeO}_5$  в этих системах. Около 8 % суммарного спектра составляет дублет с параметрами  $\delta = 0,36$  мм/с и  $\varepsilon = 0,65$  мм/с, относимый в допированных железом системах к ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической координации [9] и около 12 % дают дублетные спектры с отрицательными изомерными сдвигами ( $-0,05$  мм/с) и малыми величинами к.р. (1,05 и 0,70 мм/с соответственно). Парциальные спектры с близкими величинами параметров ( $\varepsilon_1 = 1,05$ —1,10 мм/с и  $\varepsilon_2 = 0,75$ —0,80 мм/с) наблюдались в [1, 9] и были отнесены к ионам  $\text{Fe}^{4+}$  в позициях Cu(1) с КЧ 4 в плоско-квадратной и искаженно-тетраэдрической координации соответственно. КЧ 4

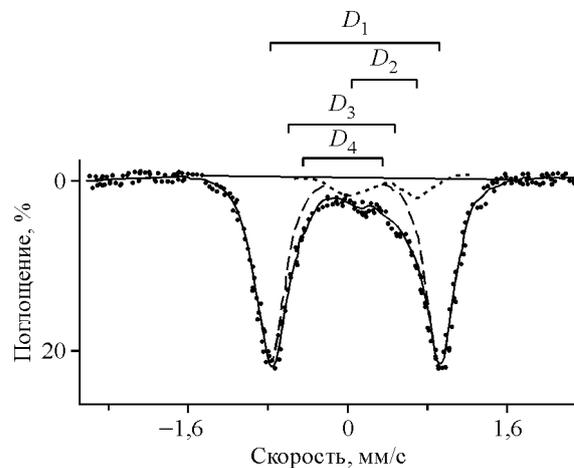


Рис. 2. Мессбауэровский спектр системы  $\text{CaBaLaCu}_2\text{FeO}_{7,5}$  при 300 К:

$D_1$  —  $\text{Fe}^{4+}$  (КЧ 5),  $D_2$  —  $\text{Fe}^{3+}$  (КЧ 6),  
 $D_3$  —  $\text{Fe}^{4+}$  (КЧ 4, квадрат),  $D_4$  —  $\text{Fe}^{4+}$  (КЧ 4, тетраэдр)

указывает на то, что вблизи этих ионов не заселены обе позиции O5, что может быть связано как с несколько заниженным значением индекса по кислороду, так и с тем, что вблизи ионов Fe<sup>3+</sup> заселены обе кислородные позиции O5.

Характерно отсутствие парциальных мессбауэровских спектров с параметрами  $\delta = 0,05$  мм/с;  $\varepsilon = 2,0$  мм/с (Fe<sup>4+</sup> в позициях Cu(2) [ 1, 9 ]) и  $\delta = 0,2$  мм/с;  $\varepsilon = 1,5$  мм/с (Fe<sup>3+</sup> в позициях Cu(2) [ 2 ]), т.е. в синтезированной фазе железо занимает только позиции Cu(1).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стукан Р.А., Прусаков В.Е., Макаров Е.Ф., Полякова А.В. // Журн. неорганической химии. – 1998. – **43**, № 8. – С. 1246 – 1250.
2. Стукан Р.А., Макаров Е.Ф., Мамсурова Л.Г. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 5. – С. 974 – 979.
3. Стукан Р.А., Коростин С.В., Пермяков Ю.В. и др. // Там же. – № 4. – С. 865 – 868.
4. Стукан Р.А., Кочетов Г.А., Кильянов Ю.Н. // Там же. – 2001. – **42**, № 6. – С. 1225 – 1228.
5. Стукан Р.А., Белоусова Э.В., Кильянов Ю.Н., Полякова А.В. // Журн. неорганической химии. – 2003. – **48**, № 1. – С. 8 – 10.
6. Стукан Р.А., Внукова Л.В., Дударева Т.В. и др. // Там же. – 2006. – **51**, № 1. – С. 10 – 14.
7. Стукан Р.А., Внукова Л.В., Кильянов Ю.Н., Полякова А.В. // Там же. – 2007. – **52**, № 7. – С. 1067 – 1069.
8. Стукан Р.А., Макаров Е.Ф. // Химическая физика. – 1990. – **9**, № 1. – С. 29 – 43.
9. Стукан Р.А., Прусаков В.Е., Книжник А.Г. и др. // СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ: физика, химия, техника. – 1991. – **4**, № 12. – С. 2368 – 2373.
10. Швейкин Г.П., Губанов В.А., Фотиев А.А. и др. Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников. – М.: Наука, 1990.
11. Goldschmidt D., Reiser G.M., Direktovich Y. et al. // Phys. Rev. B. – 1993. – N 2. – P. 532 – 542.
12. Книжник А.Г., Стукан Р.А., Еременко Г.О. // СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ: физика, химия, техника. – 1990. – **3**, № 4. – С. 757 – 762.