

УДК 546.73.431.669:548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОБАЛЬТИТА $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$ © 2008 Л.П. Козеева*, М.Ю. Каменева, А.И. Смоленцев, В.С. Данилович,
Н.В. Подберезская

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 7 марта 2008 г.

С доработки — 29 мая 2008 г.

В системе Lu—Ba—Co—O спонтанной кристаллизацией из медленно охлаждаемого нестехиометрического расплава получены кристаллы $\text{LuBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ (114Lu). Кристаллы охарактеризованы методами аналитической электронной микроскопии и порошковой дифрактометрии на синхротронном излучении. Проведено уточнение структуры (автоматический дифрактометр Bruker X8 APEX с CCD детектором, MoK_α , графитовый монохроматор, $\theta_{\text{max}} = 32,54^\circ$). Параметры гексагональной элементарной ячейки: пр. гр. $R\bar{6}_3mc$, $a = 6,2601(1)$, $c = 10,2017(3)$ Å, $V = 346,23(1)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 6,331$ г/см³. Структура каркасная вюртцитового типа уточнена анизотропно до R -фактора 0,0174. Обсуждается проблема электронейтральности соединения и соразмерности структурных фрагментов.

Ключевые слова: кобальтиты бария, лютеция, тройные оксиды, высокотемпературная кристаллизация, структура оксидов кобальта.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена получению кристаллов $\text{LuBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$, относящихся к новому классу кобальтитов $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ (114R, R — редкоземельные ионы, Y), и уточнению их кристаллической структуры. Оксиды кобальта системы $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ впервые были получены относительно недавно и вызвали повышенный интерес у исследователей своими уникальными магнитными и электрофизическими свойствами [1—10], многие из них пока не объяснены. Будущие стехиометрическими по катионам, соединения 114R могут сильно различаться по содержанию кислорода ($-0,04 < \delta < 1,5$) [5], что также представляет особенность кобальтитов такого состава.

Кристаллическая структура установлена для соединений с Y [2, 4, 5, 9], Tb [4, 7], Dy [3], Ho [1, 3], Yb [6], Lu [3, 9, 10], Y+Ca [8] (табл. 1). Все они оказались изоструктурными соединениям $\text{Ba}_2\text{Er}_2\text{Zn}_8\text{O}_{13}$ [10] и $\text{LuBaAlZn}_3\text{O}_7$ [11] с гексагональной симметрией (пр. гр. симметрии $R\bar{6}_3mc$). Структура вюртцитового типа, в которой ионы кобальта распределены по двум типам чередующихся слоев из соединенных вершинами тетраэдров CoO_4 (треугольные сетки и сетки Кагомэ). Как видно из табл. 1, структуры определены, в основном, методом полнопрофильного анализа порошковых образцов. Исследование структуры монокристалла и сопоставление результатов с данными порошковых методов представляет самостоятельный интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение кристаллов и их характеристика. Монокристаллы получены спонтанной кристаллизацией из медленно охлаждаемого расплава системы $0,475\text{Lu}_2\text{O}_3—0,316\text{BaO}—0,209\text{Co}_3\text{O}_4$. Чистота исходных реактивов: Lu_2O_3 (ос.ч.), BaCO_3 (ос.ч.), Co_3O_4 (ч.д.а.). Кристал-

* E-mail: kozeeva@che.nsk.su

Т а б л и ц а 1

Структурные характеристики соединений состава RBaCo₄O_{7+δ} (пр. гр. P₆₃mc, Z = 2)

№	R	δ	Параметры элементарной ячейки, Å		V, Å ³	d _{выч.} , г/см ³	Метод / температура, К	R-фактор	Ссылка
			a	b					
1	Y	–	6,2907(4)	10,2691(7)	351,93	5,41	РСА/300	0,0274	[2]
		–	6,2922(4)	10,2047(7)	349,87	5,45	Н-П-Ритв./100	0,0468	[2]
		–	6,2916(4)	10,2006	349,69	5,45	Н-П-Ритв./10	0,05	[2]
		0,2	6,2962	10,2443	–	–	Р-П-Ритв.	–	[4]
		0	6,300(1)	10,237(1)	–	–	«	–	[5]
		1,25	6,311(1)	10,106(1)	–	–	«	–	[5]
2	Tb	0,6	6,3073	10,2559	–	–	–	[4, 7]	
3	Dy	–	6,3223(12)	10,245(3)	354,64	6,06	РСА	0,0433	[3]
4	Ho	–	6,3033(2)	10,2372(3)	352,25	6,13	Р-П-Ритв., примесь Ho ₂ O ₃	0,119	[3]
		0,3	6,29795	10,22481	–	–	Н-П-Ритв.	–	[4]
5	Yb	0,2	–	–	–	–	Н-П, СИ	–	[6]
6	Lu	–	6,2619(3)	10,2235(5)	347,17	6,31	Р-П-Ритв., примесь Lu ₂ O ₃	0,093	[3]
		0	6,2601(1)	10,2017(3)	346,23(1)	6,331	РСА/296	0,0174	Наст. работа
7	Y _{0,5} Ca _{0,5}	–	6,30932(3)	10,24912(5)	–	–	Р-П-Ритв./295	0,118	[8]

Примечание. РСА — рентгеноструктурный анализ монокристаллов, Н-П-Ритв. — нейтронная порошковая дифрактометрия, Р-П-Ритв. — рентгеновская порошковая дифрактометрия, СИ — порошковая дифрактометрия на синхротронном излучении.

лизацию проводили в алундовых тиглях. Смесь нагревали до температуры 1250 °С, выдерживали при этой температуре 50 ч, охлаждали до 1100 °С со скоростью 0,5 град./ч, после чего печь выключали. Кристаллы представляют собой сростки гексагональных призм размером до 0,5 мм (рис. 1, а). Предварительную характеристику полученных кристаллов осуществляли методами аналитической электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп

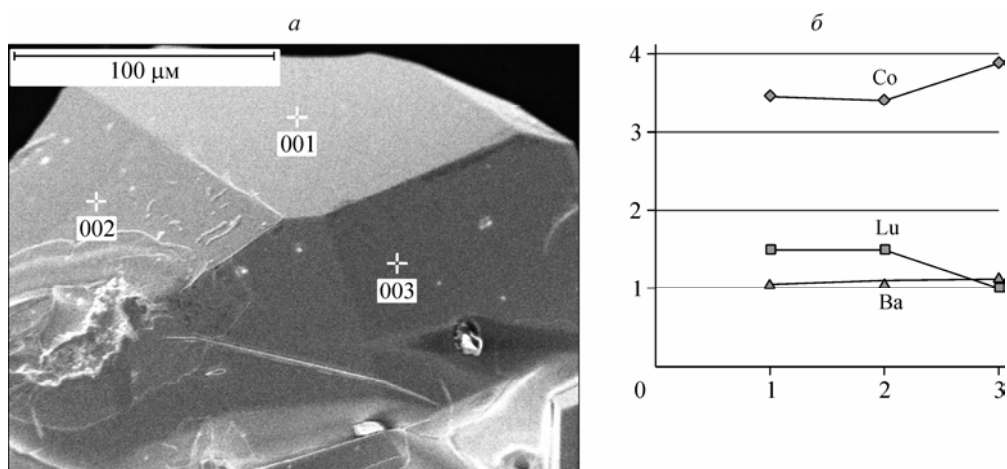


Рис. 1. Общий вид кристалла — а и соотношения катионов на разных его гранях — б по данным EDXA (по горизонтальной оси даны номера точек отбора пробы, отмеченные на фото кристалла как 001, 002 и 003)

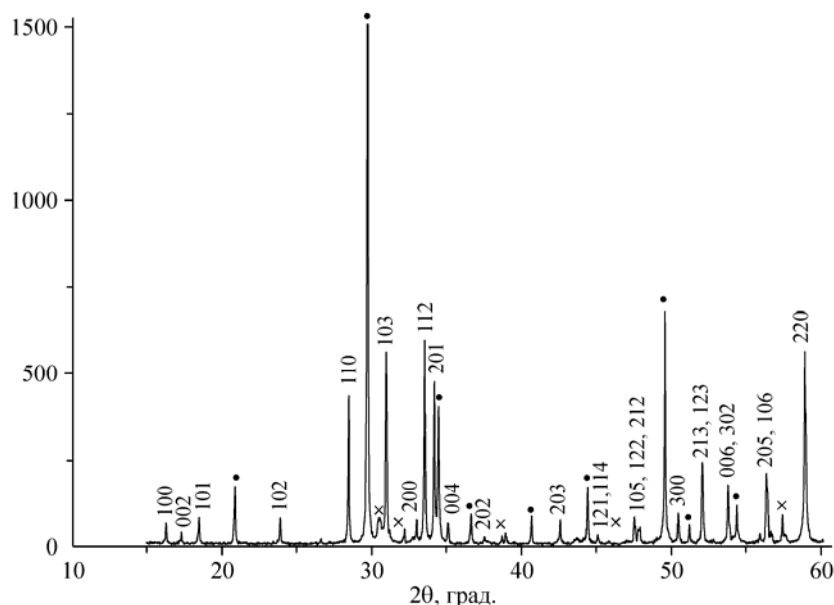


Рис. 2. Дифракционная картина от порошка кристаллов. Символом • обозначены отражения оксида лутеция, × — следы неизвестной фазы

с автоэмиссионным катодом Jeol JSM6700F) и дифрактометрии на синхротронном излучении (станция высокого разрешения в Центре синхротронных исследований ИЯФ СО РАН, $\lambda = 1,539 \text{ \AA}$). Определение элементного состава кристаллов показало, что соотношение катионов Lu:Ba:Co близко к 1:1:4 (см. рис. 1, б), распределение катионов в пределах отдельных кристаллов достаточно однородное, наблюдается хорошая повторяемость состава от кристалла к кристаллу. Дифракционная картина от порошка кристаллов "as grown" представлена на рис. 2. Идентификация фазы проведена путем сравнения экспериментальной дифрактограммы с рассчитанной для структурного типа 114R [2] (пр. гр. $P6_3mc$, $a = 6,254_2$, $c = 10,198_6 \text{ \AA}$). Отмечается присутствие механической примеси Lu_2O_3 .

Данные, необходимые для определения структуры, получены на автоматическом дифрактометре Bruker X8 APEX с CCD детектором. Отражения, измеренные на MoK_α -излучении ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) до $\theta_{\text{max}} = 32,54^\circ$, проиндексированы в гексагональной элементарной ячейке (пр. гр. $P6_3mc$) с параметрами: $a = 6,2601(1)$, $c = 10,2017(3) \text{ \AA}$, $V = 346,23(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ состава $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$, $d_{\text{выч}} = 6,331 \text{ г/см}^3$. Сбор данных проводили при поворотах кристалла на $0,5^\circ$ по оси ϕ (время экспозиции 50 с/фрейм) с последующим интегрированием интенсивности отражений. О качестве кристалла и съемки свидетельствует значение R_{int} (табл. 2), полученное при усреднении интенсивностей эквивалентных отражений. Поглощение учитывали эмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов, с помощью программы SADABS [13]. Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех атомов по комплексу программ SHELX-97 [13]. Набор данных, характеризующий эксперимент и полученный результат, приведен в табл. 2.

Уточнение структуры и обсуждение результатов. В качестве исходной модели для уточнения структурных параметров исследуемого кристалла 114Lu были взяты координаты, полученные автором [3]. Уточнение координат в изотропном варианте (12 циклов) закончено при достижении R -фактора 0,0425. При этом величина FLACK-параметра, характеризующего абсолютную структуру, составляла 0,8714 ($\sigma = 0,0509$), т.е. необходимо было инвертировать структуру. Это привело к снижению значения R -фактора до 0,0246 и величине FLACK-параметра 0,0095 при $\sigma = 0,0260$. Анизотропное уточнение закончено при $R = 0,0174$.

Координаты атомов, значения тепловых параметров и межатомных расстояний приведены в табл. 3 и 4 соответственно (коэффициенты анизотропных тепловых параметров могут быть

Т а б л и ц а 2

Состав, кристаллографические данные, условия и результаты дифракционного эксперимента для кристалла LuBaCo₄O₇

Формула	LuBaCo ₄ O ₇	<i>h</i>	–9...9
Молекулярный вес	660,03	<i>k</i>	–9...7
Температура, К	296(2)	<i>l</i>	–10...15
Излучение	MoK _α	Количество рефлексов	
Длина волны, Å	0,71073	измер. / независ. / R _{инт}	3386 / 475 / 0,0425
Сингония	Гексагональная	Полнота сбора данных	100,0 %
Пр. гр., <i>Z</i>	<i>P</i> 6 ₃ <i>m</i> c, 2	Метод уточнения	Полноматричный, <i>F</i> ²
<i>a</i> , Å	6,2601(1)	Рефл. / огранич. / парам.	475 / 1 / 32
<i>c</i> , Å	10,2017(3)	<i>S</i> -фактор	1,116
<i>V</i> , Å ³	346,23(1)	<i>R</i> -фактор / [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i> _{hkl})]	0,0174 / 458
<i>d</i> _{выч.} , г/см ³	6,331	<i>R</i> -фактор (все данные)	0,0184
Коэф. поглощения, мм ^{–1}	29,066	Макс. / мин. Δρ ₀ , е/Å ³	1,288 / –1,838
<i>F</i> (000)	582	Абсолют. структ. параметр	0,002(19)
Размер кристалла, мм	0,15×0,13×0,04	Коэф. экстинкции	0,0201(11)
Диапазон сбора данных θ, град.	3,76—32,54		

Т а б л и ц а 3

Координаты атомов (× 10⁴) и значения эквивалентных изотропных тепловых параметров (Å² × 10³) в структуре LuBaCo₄O₇

Атом	Кратность позиции [14]	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	ФЗП (МНК)	ФЗП [8]	<i>U</i> _{eq}
Ba(1)	2 <i>b</i>	3333	6667	5021(1)	0,168(8)	0,1667	17(1)
Lu(1)	2 <i>b</i>	3333	6667	1283(1)	0,167(8)	0,1667	8(1)
Co(1)	2 <i>a</i>	0	0	5642(3)	0,161(8)	0,1667	14(1)
Co(2)	6 <i>c</i>	8288(1)	1712(1)	3165(1)	0,50(2)	0,5	11(1)
O(1)	6 <i>c</i>	4993(5)	5007(5)	2510(9)	0,52(3)	0,5	31(1)
O(2)	2 <i>a</i>	0	0	7517(10)	0,159(9)	0,1667	14(1)
O(3)	6 <i>c</i>	8357(5)	1643(5)	5029(6)	0,51(3)	0,5	31(2)

Т а б л и ц а 4

Некоторые длины связей (Å) в структуре LuBaCo₄O₇

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>
Ba(1)—O(1) × 3	3,121(9)	Lu(1)—Ba(1) × 3	3,8366(3)	Co(2)—O(1) × 2	1,908(4)
Ba(1)—O(3) × 6	3,1302	Co(2)—Ba(1)	3,657(1)	Co(2)—O(2)	1,970(3)
Ba(1)—O(1) × 3	3,131(9)	Co(1)—O(3) × 3	1,888(6)	Co(1)—Ba(1) × 2	1,6694(5)
Lu(1)—O(1) × 3	2,192(6)	Co(1)—O(2)	1,91(1)	Co(2)—Ba(1) × 2	3,6588(8)
Lu(1)—O(3) × 3	2,235(6)	Co(2)—O(3)	1,904(7)		

получены у авторов). На этом этапе мы вернулись к изотропному варианту для уточнения факторов занятости позиций (ФЗП), поскольку, по данным автора [5], эти соединения могут иметь переменный состав по кислороду. Уточнение ФЗП (при фиксированных тепловых параметрах) показало, что в пределах значений стандартных отклонений формульный состав исследованно-

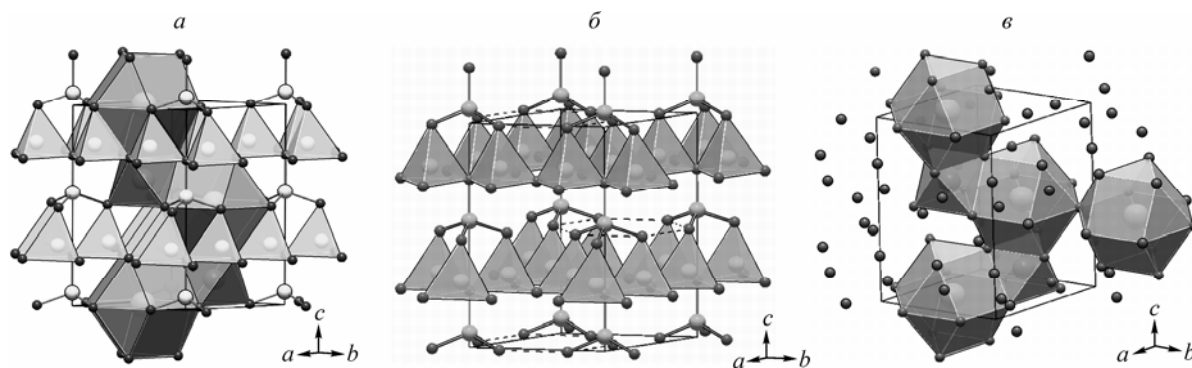


Рис. 3. Общий вид кристаллической структуры $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$ — *a*, упаковка тетраэдров $[\text{CoO}_4]$ — *б*, штрих-пунктиром выделены гексагональные петли, в центрах которых размещаются катионы Ва. Два кристаллографически независимых типа тетраэдров $[\text{CoO}_4]$ представлены в скелетном и полиэдрическом изображении. Фрагмент совместной упаковки полиэдров Ва и Lu — *в*

го кристалла стехиометричен и соответствует формуле $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$ (см. табл. 4). Электронейтральность соединения должна, по всей вероятности, обеспечиваться переменной степенью окисления атомов кобальта. Соблюдение электронейтральности соединения $\text{Lu}_2\text{Ba}_2\text{Co}_{(6+2)}\text{O}_{14}$ (полный состав элементарной ячейки) осуществляется при условии разделения зарядов для атомов $\text{Co}(2)$ и $\text{Co}(1)$ на $2+$ и $3+$ в 6-кратной и 2-кратной позициях соответственно. Это подтверждают и величины межатомных расстояний $\text{Co}-\text{O}$: для $\text{Co}(1)$ они существенно короче (см. табл. 4) [15].

Структура каркасного типа, основу которой определяет ажурный каркас вершинно связанных тетраэдров CoO_4 , но ее можно разложить на слои, перпендикулярные оси c , укладка которых определяется законом плотнейшей четырехслойной упаковки типа $ABAC$, причем каждые два последовательных слоя (AB и AC) представляют собой пакеты вюртцитового типа $B4$ [15] с разворотом на 60° относительно друг друга. Отличие от структурного типа в том, что слои B и C гетероатомны: атомы $\text{O}(3)$ основания тетраэдра $\text{Co}(2)\text{O}_4$ образуют связанные общими вершинами гексагоны, центрированные атомами Ва на уровнях $z \approx 0$ или $0,5$. Слои A образованы атомами кислорода $\text{O}(1)$ и $\text{O}(2)$ на уровнях $z \approx 0,25$ и $0,75$, образующими практически правильные тригонные сетки с расстояниями $\text{O} \dots \text{O}$ в сетке, близкими к $1/2a$ и $1/2b$, и межслоевым расстоянием $\approx 1/2c$, создавая возможности для образования гексагональной псевдоячейки. Однако реальное удвоение каждого из периодов обусловлено гетероатомностью слоев B и C . Взаимная ориентация слоев ABA относительно друг друга задает антикубооктаэдрическую форму полиэдра атома Ва. Октаэдрические полости плотнейшей упаковки занимают атомы Lu на уровнях $z \approx 1/8, 5/8$.

Связанные общими гранями полиэдры Ва и Lu образуют ажурный каркас. Сосуществование двух взаимопроникающих каркасов обеспечивается специфической (линейной) ориентацией ребер тетраэдров CoO_4 с образованием *бантичной* конфигурации, определяемой необходимостью компенсации зарядов [17]. Геометрическая соразмерность таких структурных фрагментов, как основания трех тетраэдров CoO_4 в одной плоскости и гексагонов, центрированных атомами Ва, позволяет создать псевдовюртцитовый двухпакетный мотив, включающий катион-анионные слои (рис. 3), в котором существуют бесконечные каналы треугольного сечения. Размер сечения каналов определяется длинами боковых ребер тетраэдров CoO_4 , расстояниями $\text{O}(3) \dots \text{O}(3)'$ между основаниями одноуровневых (трансляционных вдоль $[010]$) тетраэдров $\text{Co}(1)\text{O}_4$ и $\text{O}(1)' \dots \text{O}(3)'$ — атомами разных уровней по z ($0,25$ и $0,50$ соответственно), представляющими собой общие вершины полиэдров $\text{Co}(2)$, Ва и Lu. Вполне вероятно, что в эти каналы и может попадать кислород, который включают соединения этого типа при нагревании до 400°C [5].

Изоструктурность нашего соединения с $\text{LuBaAlZn}_3\text{O}_7$ (пр. гр. $R\bar{3}m$) [10] и связь элементарных ячеек этих соединений с элементарной ячейкой ромбического соединения $\text{Ba}_2\text{Er}_2\text{Zn}_8\text{O}_{13}$

(пр. гр. *Cmc2₁*) [11] может помочь объяснению переменного состава по кислороду в структурах 114R. Рассмотрение взаимных переходов структур с разным содержанием кислорода предполагается провести в дальнейших исследованиях. Как нам стало известно, подобного рода работа выполнена для порошков состава YBaCo₄O_{8,1} авторами [18] совсем недавно.

В заключение можно отметить, что по сравнению с порошковыми данными [2] изучение структуры монокристалла позволило установить абсолютную структуру и показать стехиометричность полученных кристаллов LuBaCo₄O_{7+δ} ($\delta = 0$).

Работа поддержана грантом "Междисциплинарный интеграционный проект СО РАН № 81".

Авторы благодарны А.С. Лаврову за постановку задачи исследования системы Lu—Ba—Co—O и плодотворные обсуждения в ходе работы и Е.А. Максимовскому за съемку дифрактограммы в Центре синхротронных исследований ИЯФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheptyakov D.V., Podlesnyak A., Shiryayev S.V. et al. // PSI Sci. Rep. – 2001. – III. – P. 64.
2. Valdor M., Andersson M. // Solid State Sci. – 2002. – 4. – P. 923.
3. Valdor M. // Ibid. – 2004. – 6. – P. 251.
4. Bychkov G.L., Shiryayev S.V., Soldatov A.G. et al. // Cryst. Res. Technol. – 2005. – 40. – P. 395.
5. Karpinen M., Yamauchi H., Otani S. et al. // Chem. Mater. – 2006. – 18. – P. 490.
6. Hyg A., Mitchell J.E., Zheng H. et al. // J. Solid State Chem. – 2006. – 179. – P. 1136.
7. Гатальская В.И., Dubkowska H., Dube P. и др. // Физика твердого тела. – 2007. – 49. – С. 1070.
8. Valdor M. // Solid State Sci. – 2006. – 8. – P. 1272.
9. Soda M., Yasui Y., Moyoshi T. et al. // J. Magn. Magn. Mater. – 2007. – 310. – P. e441.
10. Soda M., Moyoshi T., Yasui Y. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. – 2007. – 76. – P. 084701-1.
11. Rabbow C., Muller-Buschbaum H. // Z. Anorgan. Allgem. Chem. – 1994. – 620. – S. 527.
12. Muller-Buschbaum H., Rabbow C. // Z. Naturforsch. Teil B. Anorgan. Chem., Organ. Chem. – 1996. – 51. – S. 343.
13. 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.
14. Sheldrick G.M. SHELX-97, Release 97-2. – University of Goettingen, Germany, 1998.
15. Intern. Tables for Crystallogr. V.A, 854 p. – Dordrecht: Holland/Boston: USA, D. Reidel Publishing Company, 1983.
16. Кребец Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. – М.: Мир, 1971.
17. Сандомирский П.А., Белов Н.В. Кристаллохимия смешанных анионных радикалов. – М.: Наука, 1984. – С. 64 – 69.
18. Chmaisson O., Zheng H., Huq A. et al. // J. Solid State Chem. – 2008. – 181. – P. 664.