

# Neue Zwischenphasen der Zusammensetzung $\text{La}_{2n+2}\text{Cu}_{n+4}\text{O}_{4n+7}$ im La-Cu-O-System; Kristallstruktur und thermische Stabilität von $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ \*\*

Von Rolf Norrestam\*, Mats Nygren und Jan-Olov Bovin

Professor Hans Georg von Schnerring  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Im System Lanthanoxid/Kupfer(II)-oxid galt bislang  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  als die einzige existente Zwischenphase (z. B.<sup>[1, 2]</sup>). Diese Phase ist vor allem deshalb interessant, weil Verbindungen wie  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$  mit  $\text{M} = \text{Sr}$  und  $\text{Ba}$ , die den gleichen Strukturtyp aufweisen, Supraleiter mit Sprungtemperaturen oberhalb 30 K sind<sup>[3]</sup>. Wir beschreiben nun eine neue Phase, die wir bei dem Versuch erhielten,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ -Einkristalle nach dem von Chen et al.<sup>[4]</sup> für die Züchtung von Kristallen der Zusammensetzung  $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$  aus einer CuO-Schmelze vorgeschlagenen Syntheseschema zu züchten. Die Pulver-Röntgenaufnahmen der Proben zeigten intensive zusätzliche Linien, die in den Proben enthaltenen nadelförmigen Kristallen zugeordnet werden konnten. Diese wurden als  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  identifiziert.

Pulverproben der Zusammensetzungen  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  und  $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$  wurden durch Erhitzen von Tabletten aus gründlich vermischem  $\text{La}_2\text{O}_3$  (getrocknet) und CuO erhalten. Die in Pt-Behälter eingebrachten Tabletten wurden an Luft oder in einer Sauerstoffatmosphäre 15 bis 20 h auf 1050 bis 1125°C erhitzt und anschließend durch Abkühlen außerhalb des Ofens gequencht. Im Temperaturbereich zwischen 1075 und 1100°C wurden nahezu einphasige Proben erhalten. Ein geringer Überschuß an CuO scheint die Bildung von  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  zu begünstigen. Außerhalb dieses Temperaturbereichs dominiert die  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ -Phase. Es wurde versucht,  $\text{La}^{3+}$ -Ionen in  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  teilweise durch zweiwertige Ionen wie  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  oder vierwertige Ionen wie  $\text{Ce}^{4+}$  und  $\text{Th}^{4+}$  zu ersetzen. Kristalle mit für elektrische Messungen geeigneter Größe wurden aus einer CuO-Schmelze gezüchtet. Alle erhaltenen Pulverproben wurden über ihre mit einer Guinier-Hägg-Kamera aufgenommenen Pulver-Röntgendiffraktionsdaten charakterisiert.

Aus der Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse<sup>[5]</sup> folgten aufgrund der systematischen Auslösungen als Raumgruppen  $Cn$  oder  $C2/n$ . Die Verteilung der normierten Strukturfaktoren<sup>[6]</sup> und die Ergebnisse der Strukturverfeinerung führten zur Wahl der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/n$ . Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst. Die Verfeinerung der Besetzung der Sauerstoffflägen er gab keine nennenswerte Abweichung von 100%. Atomkoordinaten und thermische Parameter sind in Tabelle 1, ausgewählte Atomabstände in Tabelle 2 aufgeführt.

Abbildung 1 zeigt die Struktur von  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ . Charakteristisch für sie sind  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ -Schichten, die die Breite von zwei Oktaedern (um Cu(1)) haben (Abb. 1 und<sup>[7, 8]</sup>) und die durch „Wände“ aus den Sauerstoff-Koordinationspolyedern der Atome Cu(2) und Cu(3) (siehe Abb. 2) getrennt sind. Die Koordinationspolyeder der Wände sind mit denen

Tabelle 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und thermische Parameter ( $\times 10^4 \text{ \AA}^2$ ) für die Struktur von  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ .

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
La(1)	1133.5(2)	5206(1)	2317.2(1)	62(1)
La(2)	4023.5(2)	5345(1)	1347.3(1)	64(1)
La(3)	1265.8(2)	4934(1)	981.9(1)	65(1)
Cu(1)	2572.4(4)	158(2)	1808.0(2)	61(1)
Cu(2)	4356.7(5)	3761(2)	287.4(2)	102(2)
Cu(3)	2635.3(5)	-52(2)	391.5(2)	84(1)
O(1)	2621(3)	54(11)	1100(1)	92(5)
O(2)	2583(3)	5165(10)	1810(1)	102(5)
O(3)	790(3)	-277(11)	385(1)	102(6)
O(4)	787(3)	387(11)	1620(1)	115(6)
O(5)	4358(3)	283(12)	2081(1)	130(6)
O(6)	2910(3)	4913(11)	351(1)	114(6)
O(7)	4517(3)	531(11)	852(1)	95(6)
O(8)	2500	164(15)	2500	87(7)

Tabelle 2. Kupfer-Sauerstoff-Abstände in  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ .

Cu(1)-O(1)	1.971(4)	Cu(2)-O(3)	1.982(4)	Cu(3)-O(1)	1.959(4)
Cu(1)-O(2)	1.875(4)	Cu(2)-O(3)	1.909(4)	Cu(3)-O(3)	2.562(4)
Cu(1)-O(2)	1.880(4)	Cu(2)-O(6)	2.102(5)	Cu(3)-O(6)	1.937(5)
Cu(1)-O(4)	2.421(5)	Cu(2)-O(7)	1.947(4)	Cu(3)-O(6)	1.911(5)
Cu(1)-O(5)	2.428(5)	Cu(2)-O(7)	2.963(4)	Cu(3)-O(6)	2.022(5)
Cu(1)-O(8)	1.934(4)			Cu(3)-O(7)	2.649(4)

der Schichten eckenverknüpft. Die irregulären Koordinationsgeometrien um Cu(2) und Cu(3) zeigen gewisse Ähnlichkeiten mit denen, die in den  $\text{M}'_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ -Phasen<sup>[9]</sup> mit  $\text{M}'$  = kleineres dreiwertiges Seltenerdenelement auftreten.

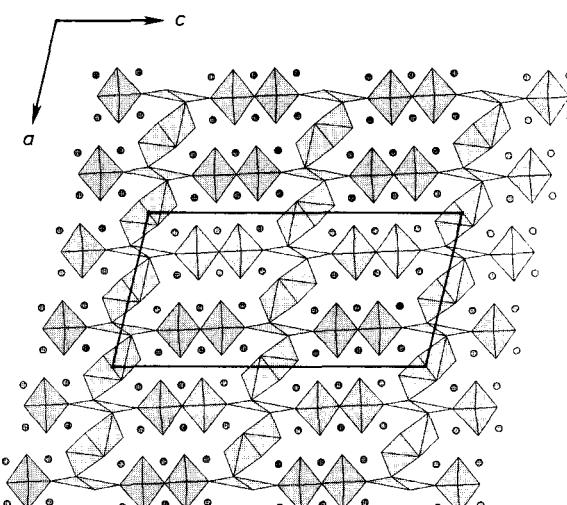


Abb. 1. Polyederdarstellung der Struktur von  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ , projiziert entlang [010]. Zur besseren Übersicht sind nur die Koordinationspolyeder um die Cu-Atome gezeigt. Die Positionen der La-Atome sind durch Kreise angedeutet.

Das Polyeder um Cu(2) in  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  kann als abgeflachtes Tetraeder mit Cu-O-Abständen zwischen 1.91 und 2.10 Å angesehen werden, wenn nur Nachbarn berücksichtigt werden, die maximal 2.96 Å entfernt sind. Zwei derartige Tetraeder haben jeweils eine gemeinsame Kante. Diese Einheiten sind mit in Richtung der *b*-Achse unendlichen Bändern aus kantenverknüpften Polyedern um Cu(3) verbunden (Abb. 2). Die Koordinationsgeometrie um Cu(3) kann näherungsweise als ein gestrecktes Oktaeder beschrieben werden. Die Längen der vier nahezu äquatorialen Cu-O-Bindungen liegen zwischen 1.91 und 2.02 Å, die der axialen betragen etwa

[\*] Prof. Dr. R. Norrestam, Prof. Dr. M. Nygren  
Departments of Inorganic and Structural Chemistry  
Arrhenius Laboratory  
Stockholm University  
S-10691 Stockholm (Schweden)

Doz. J.-O. Bovin  
National Center for HREM, Chemical Center  
University of Lund  
P.O. Box 124, S-22100 Lund (Schweden)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Swedish Natural Science Research Council gefördert. Wir danken A. Sjödin und M. Ekelund für die Hilfe bei den präparativen Arbeiten.

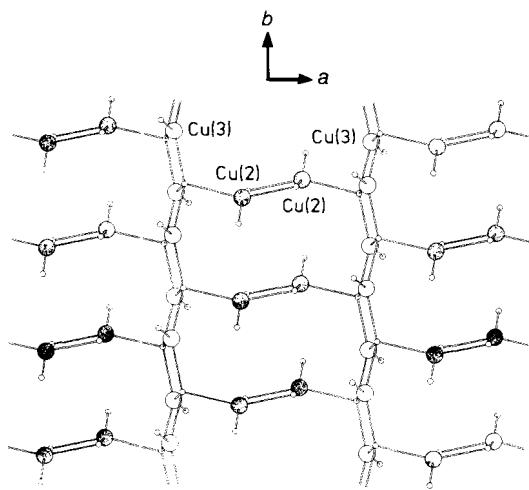


Abb. 2. Kugel-Stab-Darstellung – senkrecht zu (001) – der Atomanordnung in den „Wänden“ zwischen den  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ -Schichten in  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ .

2.6 Å. Die durchschnittlichen Bindungslängen für die Cu- und die La-Atome liegen im erwarteten Bereich<sup>[10]</sup>.

Die strukturellen Gegebenheiten innerhalb der  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ -Schichten entsprechen denen in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (Tabelle 2 und<sup>[7, 8]</sup>), d. h. es liegen ein gestrecktes Oktaeder um Cu(1) und neunfach koordinierte  $\text{La}^{3+}$ -Ionen (im Bereich bis 3.2 Å) vor. Man kann daher erwarten, daß auch  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ -ähnliche Phasen mit einer anderen Breite der  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ -Schichten existieren. Diese hätten die allgemeine Zusammensetzung  $\text{La}_{2n+2}\text{Cu}_{n+4}\text{O}_{4n+7}$  [ $\text{La}_4\text{Cu}_5\text{O}_{11}$ ,  $\text{La}_6\text{Cu}_6\text{O}_{15}$  (=  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ),  $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$ ,  $\text{La}_{10}\text{Cu}_8\text{O}_{23}$ , ...,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ], mit  $n = 1 - \infty$  als Zahl der kantenverknüpften  $\text{CuO}_6$ -Oktaeder zwischen den  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ -Schichten. Die Zusammensetzung der Phasen läßt sich auch mit der allgemeinen Formel  $\text{mLa}_2\text{CuO}_4 \cdot 3\text{CuO}$  ( $\text{m} = 2, 3, \dots$ ) beschreiben, um das Vorliegen von  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ -Einheiten besonders hervorzuheben. Die Dimensionen der Elementarzellen würden im Idealfall nur in Richtung der  $c$ -Achse um (jeweils) 7.5 Å zunehmen.

Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HREM) an  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ - und  $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$ -Kristallen zeigt, daß einige Kristalle viele Strukturdefekte aufweisen<sup>[11]</sup>. Manchmal existieren die ersten drei Verbindungen der Reihe nebeneinander in einem Kristall, aber es gibt auch Kristalle von  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  nahezu ohne Defekte. Die erhaltenen HREM-Bilder (Abb. 3a) sind in Einklang mit der aus Röntgenbeugungsdaten ermittelten Struktur der Verbindung mit  $n = 2$ . Aus den Bildern von Kristallen der Zusam-

mensetzung  $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$  (Abb. 3b) folgt die für  $n = 3$  vorher gesagte Struktur.

Die Strukturen der Glieder dieser homologen Reihe unterscheiden sich von denen der unterhalb von ca. 900°C stabilen Reihe der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{La}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, \dots$ ), die von Davies und Tilley<sup>[12]</sup> bei HREM-Untersuchungen nachgewiesen wurden. Aus dieser Serie konnten keine Proben isoliert werden, die größere Mengen an Verbindungen mit  $n > 1$  enthielten. Während man unsere Serie mit der allgemeinen Forme  $\text{mLa}_2\text{CuO}_4 \cdot 3\text{CuO}$  beschreiben kann, läßt sich die Reihe von Davies und Tilley allgemein als  $\text{mLaCuO}_3 \cdot \text{La}_2\text{CuO}_4$  formulieren, was die verschiedenen die Struktur bestimmenden Grundbausteine zum Ausdruck bringt. Die zweite Serie enthält demnach sowohl  $\text{Cu}^{2+}$ - als auch  $\text{Cu}^{3+}$ -Ionen während in unserer nur  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen auftreten.

Die Elementarzelle von  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  hat folgende Dimensionen:  $a = 13.877(2)$ ,  $b = 3.750(1)$ ,  $c = 27.571(3)$  Å,  $\beta = 102.87(1)$ °. Sie wurden aus 46 unabhängig indizierten Pulverdiagrammlinien ermittelt und stimmen gut mit den für den Einkristall erhaltenen Werten überein. Das Tempern von Proben der nominellen Zusammensetzung  $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$  bei 1075°C führte zu Proben, die hauptsächlich aus der Phase  $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$  bestanden. Das für die Phase zu erwartende Pulverdiagramm wurde unter Verwendung von Atomkoordinaten, die unter geometrischen Gesichtspunkten abgeleitet wurden, berechnet<sup>[13]</sup>. Die aus den Pulveraufnahmen abgeleiteten und verfeinerten Zellparameter für  $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$  ( $a = 13.833(3)$ ,  $b = 3.761(1)$ ,  $c = 35.128(8)$  Å,  $\beta = 103.59(3)$ °) stimmen gut mit den vorhergesagten überein.

Die elektrischen Eigenschaften von  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  wurden in Vier-Punkt-Leitfähigkeitsmessungen an Einkristallen von bis zu 1 mm Länge<sup>[14]</sup> und an Pulvern, deren Hauptphase  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  war, untersucht. Diese Untersuchungen zeigten daß  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  ein Isolator ist. Der enge Temperaturbereich in dem die  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ -Phase stabil ist (1075–1100°C), dürfte die Synthese von Proben verhindern, in denen  $\text{La}^{3+}$ -Ionen teilweise durch  $\text{M}^{2+}$ - oder  $\text{M}^{4+}$ -Ionen ersetzt sind. Tatsächlich erhielten wir bei derartigen Versuchen nur Proben, die  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$  und  $\text{CuO}$  enthielten, nicht aber solche mit  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  als Bestandteil. Um zusätzlichen Sauerstoff in die Struktur einzubauen, wurden Pulver, deren Hauptphase  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  bildete, bei 800, 400 und 200°C unter einem Sauerstoffdruck von 150 atm 24 h, 48 h bzw 1 Woche getempert. Der Sauerstoffgehalt der Proben – thermogravimetrisch bestimmt – war vor und nach dem Tempervorgang derselbe ( $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_{5 \pm 0.01}$ ). Den elektrischen Messungen zufolge waren die Proben nach wie vor Isolatoren.  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ -Proben, die bei 900°C in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre getempert wurden, zersetzen sich zu  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  und  $\text{CuO}$ .

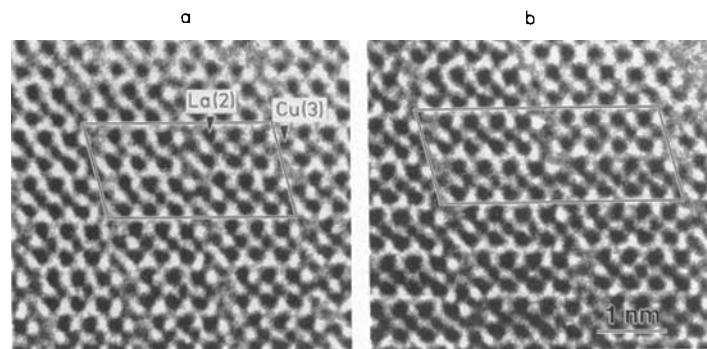


Abb. 3. HREM-Aufnahmen (JEM-4000EX) dünner Kristallbruchstücke von a)  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  und b)  $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$  in Richtung [010]. Die Metallatompositionen sind als schwarze Punkte zu erkennen, und die La(2)- und Cu(3)-Positionen sind mit Pfeilen markiert.

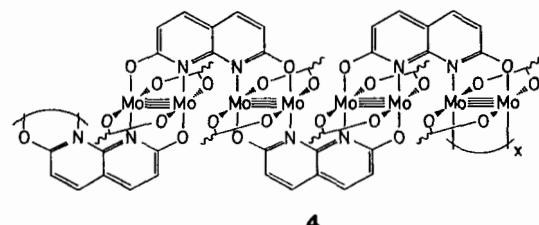
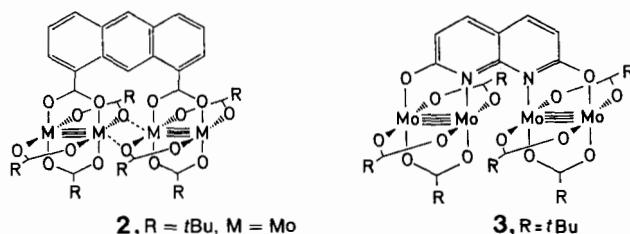
Eingegangen am 30. Januar 1991 [Z4413]

CAS-Registry-Nummern:

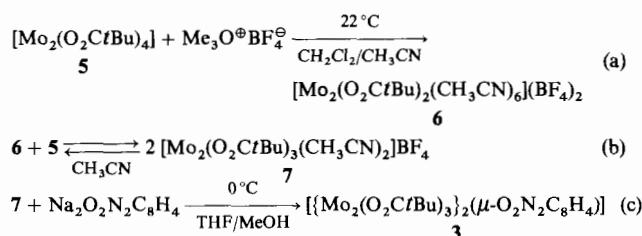
$\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ , 87138-88-3;  $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$ , 134131-22-9;  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 1312-81-8;  $\text{CuO}$  1317-38-0.

- [1] D. Klibanow, K. Sujata, T. O. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) C267–C269.
- [2] W. Wong-Ng, B. Paretzkin, E. R. Fuller, Jr., *J. Solid State Chem.* 85 (1990) 117–132.
- [3] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* 64 (1986) 189–193.
- [4] C. Chen, B. E. Watts, B. M. Wanklyn, P. Thomas, *Solid State Commun.* 61 (1988) 611–612.
- [5]  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ,  $M_r = 484.9$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/n$ ,  $Z = 12$ ,  $a = 13.893(9)$ ,  $b = 3.754(2)$ ,  $c = 27.587(11)$  Å,  $\beta = 102.84(7)$ °,  $V = 1403(1)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 6.89(1)$  g cm<sup>-3</sup>, Mo<sub>K</sub> ( $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 623$  cm<sup>-1</sup>), Stoe-AED ( $\omega/20$ -Scan),  $T = 291(1)$  K, Kristallgröße 0.036 × 0.040 × 0.32 mm<sup>3</sup>,  $\sin\theta_{\text{max}}/\lambda = 1.0$  Å<sup>-1</sup>. 5208 beobachtete, 5075 unabhängige und 2965 Reflexe mit  $I > 5\sigma(I)$ ; Lorentz-, Polarisations- und numerische Absorptionskorrektur (Transmissionsfaktor 0.07–0.20).  $R_{\text{int}} = 0.026$  nach Korrektur; Schweratommethode zur Strukturlösung; La- und Cu-Atome wurden

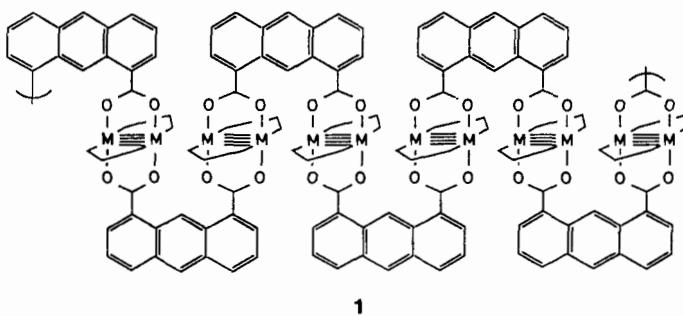
- anisotrop, O-Atome isotrop verfeinert; 85 verfeinerte Parameter;  $R$  ( $R_s$ ) = 0.028 (0.032) für Reflexe mit  $w = (\sigma|F|^2 + 0.0002 |F|^2)^{-1}$ .  $R_w = 0.042$  für alle 5075 Reflexe; Restelektronendichte (max.) =  $1.0 \text{ e}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55288, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] T. Srikiran, S. Partasarathy, *Z. Kristallogr.* **131** (1970) 186–195.  
 [7] J. M. Longo, P. M. Raccah, *J. Solid State Chem.* **6** (1973) 526–531.  
 [8] B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, M. Schweizer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **428** (1977) 120–124.  
 [9] H.-R. Freund, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **441** (1978) 103–106.  
 [10] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32** (1975) 751–767.  
 [11] J.-O. Bovin, R. Norrestam, M. Nygren, G. Svensson, unveröffentlicht.  
 [12] A. H. Davies, R. J. D. Tilley, *Nature (London)* **326** (1987) 859–861.  
 [13] K. Yvon, W. Jeitscho, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **10** (1977) 73–74.  
 [14] T. Hörlin, T. Niklewski, M. Nygren, *Chem. Scr.* **13** (1978) 201.



Die Synthese von **3** gelang gemäß den Gleichungen (a) bis (c). Aus THF wurden orangefarbene Kristalle der Verbindung **3** erhalten. Die röntgenstrukturanalytisch bestimmte



Molekülstruktur<sup>[4]</sup> ist in Abbildung 1 zu sehen. Entlang der Mo<sub>4</sub>-„Kette“ alternieren die Metall-Metall-Abstände stark, was mit der Annahme in Einklang ist, daß zwei lokalisierte Mo-Mo-Vierfachbindungssysteme durch eine 1,8-Naphthyridinyl-2,7-dioxido-Brücke verbunden sind. Die beiden



gegen 10 geht. In der Hoffnung, löslichere Polymere zu erhalten, testeten wir langkettige Carboxylate (Seifen)  $\text{RCO}_2^-$  als Liganden. Das Dimer  $[\{\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}t\text{Bu})_3\}_2(\mu\text{-C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4)]$  **2** wurde bereits synthetisiert und ziemlich gründlich untersucht<sup>[2]</sup>. Es konnten jedoch keine Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet waren.

Wir beschreiben nun die Synthese des 1,8-Naphthyridinyl-2,7-dioxido-verbückten Dimers **3**, einer Modellsubstanz für eine vierkernige Untereinheit des Naphthyridinyldioxido-verbückten Polymers **4**.

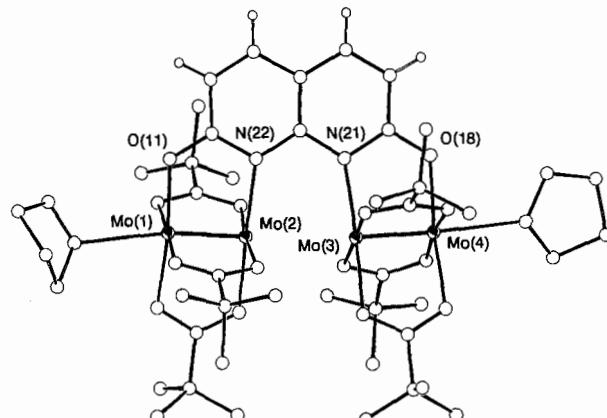


Abb. 1. Kugel-Stab-Darstellung der Struktur von **3** · 2THF im Kristall. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ]: Mo(1)-Mo(2) 2.0960(3), Mo(2)-Mo(3) 3.171(1), Mo(3)-Mo(4) 2.0963(4), Mo(1)-O(THF) 2.5596(4), Mo(4)-O(THF) 2.4943(4), Mo(1)-O(11) 2.0626(4), Mo(4)-O(18) 2.0662(4), Mo(2)-N(22) 2.1871(4), Mo(3)-N(21) 2.1682(5), Mo-O(Pivalat) 2.11(1).

Mo<sub>2</sub>-Einheiten sind etwas gegeneinander gedreht (Mo-Mo-Mo 149°), da so ein  $\mu$ -Carboxylatoligand der Mo<sub>2</sub>-Einheit ein Mo-Atom der nächsten Mo<sub>2</sub>-Einheit koordinieren kann und damit dem Bestreben der Mo-Atome, auch entlang der Mo-Mo-Achse an Sauerstoffatome gebunden zu sein, Rechnung getragen wird. Diese Mo-O-Koordination wird bei festen und flüssigkristallinen Phasen von  $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}R)_4]$ -

[\*] Prof. M. H. Chisholm, Dr. R. H. Cayton, Dr. J. C. Huffman, Dr. E. B. Lobkovsky  
 Department of Chemistry and Molecular Structure Center  
 Indiana University  
 Bloomington, IN 47405 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unter anderem durch ein Stipendium für R. H. C. gefördert. –  $n$  steht für die Zahl der Bindungen zwischen den beiden Metallzentren.