

Сложные оксиды со структурами когерентного срастания

А.М.Абакумов, Е.В.Антипов, Л.М.Ковба, Е.М.Копнин, С.Н. Путилин, Р.В.Шпанченко

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы, факс (095) 939–0998

В обзоре рассмотрены закономерности образования некоторых сложных перовскитоподобных оксидов. В кристаллических структурах этих соединений можно выделить фрагменты с различным строением, которые чередуются вдоль оси третьего или четвертого порядка перовскитной субъединицы. Данный подход был успешно применен для синтеза большого количества новых сложных оксидов переходных металлов, в частности семейства Hg-содержащих высокотемпературных сверхпроводников с наиболее высокими значениями температур перехода в сверхпроводящее состояние.

Библиография — 79 ссылок.

Оглавление

I. Введение	769
II. Структуры с чередованием фрагментов с различным строением вдоль оси четвертого порядка	770
III. Структуры срастания с чередованием фрагментов вдоль оси третьего порядка перовскитной субъединицы	774
IV. Заключение	778

I. Введение

В структурах многих сложных оксидов можно условно выделить фрагменты с различным строением, например, блоки типа перовскита (CaTiO_3), хлористого натрия (NaCl) и флюорита (CaF_2) или отдельные слои, чередующиеся вдоль большего периода элементарной ячейки. Во многих случаях выделение подобных фрагментов условно (например, выделение слоев (TiO_2) в структуре перовскита). Однако в структурах сверхпроводящих сложных оксидов меди, которые будут рассмотрены во второй главе настоящего обзора, выделение слоев (CuO_2) обосновано, так как расстояние $\text{Cu}-\text{O}$ в их пределах значительно короче расстояний между атомами из соседних слоев. Необходимым условием образования структур, состоящих из чередующихся блоков, является геометрическая соразмерность фрагментов с различным строением, например, в плоскости ab . Значение параметра кубической элементарной ячейки a оксидов со структурами типа NaCl и CaF_2 находится в пределах от 5.4 до 5.7 Å. При этом расстояние катион–катион в этих структурах близко к

соответствующим расстояниям в структурах типа перовскита — 3.8–4.2 Å ($a_{\text{NaCl}} \approx a_{\text{фл}} \approx \sqrt{2} a_{\text{пер}}$). Гранецентрированные элементарные ячейки типа NaCl и флюорита могут быть преобразованы к тетрагональным объемно центрированным ячейкам с параметром a , близким к $a_{\text{пер}}$. Отметим, что мотив расположения катионов в ячейке перовскита и в трансформированных ячейках типа флюорита и NaCl один и тот же, однако координаты атомов кислорода различны (рис. 1).

В третьей главе обзора рассмотрены соединения, в структурах которых общими элементами фрагментов являются слои плотнейшей упаковки. В этом случае срастающиеся фрагменты ориентированы перпендикулярно оси третьего порядка перовскитной субъединицы. Обязательным условием

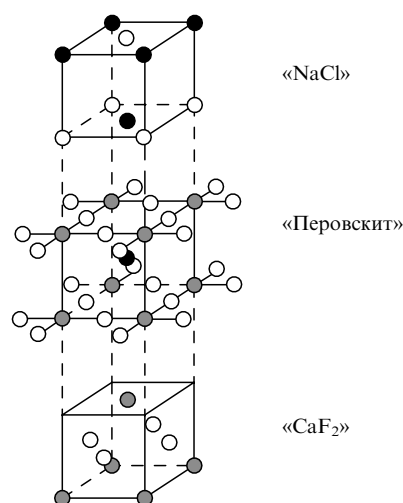


Рис. 1. Схема образования структур срастания при чередовании блоков типа NaCl или флюорита и слоев (CuO_2) вдоль оси четвертого порядка

А.М.Абакумов. Аспирант МГУ.

Е.В.Антипов. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории неорганической кристаллохимии МГУ.

Л.М.Ковба. Доктор химических наук, заведующий той же лабораторией.

Е.М.Копнин. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же лаборатории.

С.Н.Путилин. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории.

Р.В.Шпанченко. Кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии МГУ.

Область научных интересов авторов: кристаллохимия неорганических соединений, синтез новых соединений и определение их кристаллических структур, поиск новых сверхпроводников.

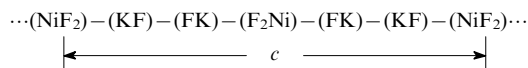
образования структур когерентного срастания является также химическая совместимость ионов, входящих в их состав (например, отсутствие сильных окислителей и восстановителей одновременно) и электронейтральность элементарной ячейки. Следует также отметить, что рассмотрение структур в неорганической химии как последовательности расположенных в определенном порядке фрагментов более простых структур в какой-то мере аналогично описанию гомологических рядов органических соединений. Отличие заключается в том, что чередующимися элементами в последнем случае являются изолированные группы атомов, в то время как для неорганических соединений — бесконечные в двух направлениях слои или блоки.

Использование подобного рассмотрения структур позволяет прогнозировать возможность синтеза новых соединений, обладающих необходимыми структурными фрагментами, обуславливающими уникальные физические свойства. Например, нами это было использовано для синтеза новых сверхпроводящих сложных оксидов меди.

II. Структуры с чередованием фрагментов с различным строением вдоль оси четвертого порядка

1. Сложные оксиды меди с общей формулой A_2BO_4

Простейшую структуру когерентного срастания имеет K_2NiF_4 . В этом структурном типе кристаллизуется большое количество сложных оксидов редкоземельных (РЗЭ) и переходных элементов.^{1,2} В структуре имеются фрагменты типа перовскита и NaCl (рис. 2). Схематично строение K_2NiF_4 можно представить в виде следующей укладки слоев вдоль оси четвертого порядка:



где $c \approx 3 a_{\text{пер}}$.

Атомы в слоях (KF) и (FK), а также (NiF_2) и (F_2Ni) смещены друг относительно друга трансляцией $1/2(\vec{a} + \vec{b})$.

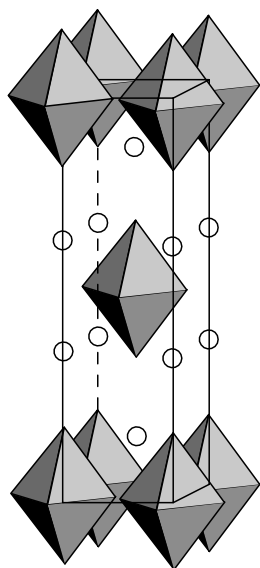


Рис. 2. Координационные полиэдры атомов никеля в структурном типе K_2NiF_4

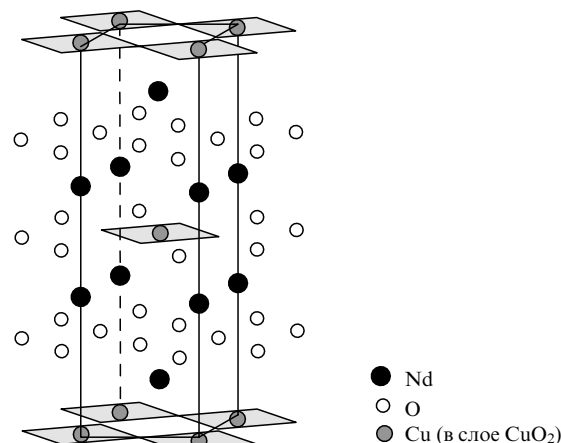


Рис. 3. Кристаллическая структура T' -фаз. Координационный полиэдр атомов меди — квадрат

Координационное число (КЧ) А-катиона в этой структуре в отличие от структуры перовскита понижается с 12 до 9. Среди купратов РЗЭ только La_2CuO_4 (T -фаза) кристаллизуется в структурном типе K_2NiF_4 , его низкотемпературная модификация имеет ромбически искаженную структуру.³ Замещение La^{3+} на щелочноземельные катионы в La_2CuO_4 приводит к стабилизации тетрагональной модификации,^{4,5} например, кристаллическая решетка твердого раствора $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ становится тетрагональной при $x \geq 0.1$ (см.⁴), причем данный твердый раствор обладает сверхпроводящими свойствами с $T_c^{\text{max}} = 38 \text{ K}$ при $x = 0.15$ (см.⁶). Координационным полиэдром меди является октаэдр, искаженный вследствие эффекта Яна — Теллера.

Купраты R_2CuO_4 с РЗЭ с меньшими ионными радиусами ($R = Pr \div Gd$) кристаллизуются в другом структурном типе — Nd_2CuO_4 (T' -фазы).⁷ Структуры данных фаз отличаются от La_2CuO_4 только расположением атомов кислорода в элементарной ячейке. При этом координационное число РЗЭ понижается до 8, а координационным полиэдром меди в T' -фазах является квадрат ($d_{Cu-O} = 1.95 \div 1.98 \text{ \AA}$).^{8,9} Структуру T' -фаз можно представить как результат чередования флюоритных фрагментов (R_2O_2) и слоев (CuO_2) вдоль оси c элементарной ячейки (рис. 3). Установлено, что при замещении трехвалентных катионов РЗЭ четырехвалентными (Ce^{4+} , Th^{4+}) большинство T' -фаз ($R = Pr \div Eu$) переходит в сверхпроводящее состояние, причем носителями заряда являются электроны, а $T_c^{\text{max}} = 24 \text{ K}$ для $R = Nd, Pr$ (см.¹⁰). Синтез при атмосферном давлении приводит к образованию купратов РЗЭ ($R = Dy \div Tm, Y$) с другим составом — $R_2Cu_2O_5$, в структурах которых редкоземельный элемент имеет координационное число, равное 6 (см.¹¹). Соединения, изоструктурные Nd_2CuO_4 , для этих РЗЭ были получены только при использовании высоких (50–80 кбар) изостатических давлений.¹²

Сложные оксиды меди $(La,R)_2CuO_{4-\delta}$ ($R = Gd, Tb$ и Dy) при определенных соотношениях лантана и другого РЗЭ кристаллизуются в новом структурном типе — T^* -фазе. В структурах этих фаз слои (CuO_2) чередуются с блоками типа флюорита и NaCl (рис. 4). В структуре T^* -фаз можно выделить катионные позиции во флюоритном (КЧ = 8) и типа NaCl (КЧ = 9) фрагментах. Поэтому важным условием получения данных соединений является наличие двух разных катионов РЗЭ, которые упорядоченно заселяют эти позиции. Координационным полиэдром ионов меди является тетрагональная пирамида, вытянутая вдоль оси четвертого порядка. Добавление щелочноземельных катионов Sr^{2+} или Ba^{2+} позволяет получить T^* -фазу и с другими редкоземельными

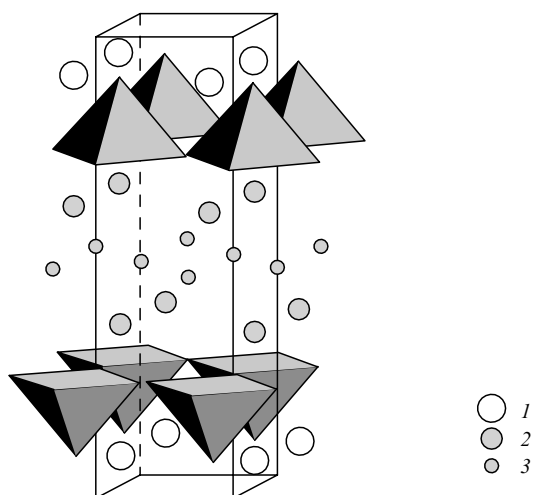


Рис. 4. Кристаллическая структура T^* -фаз.

Показаны координационные полиэдры атомов меди, катионы в блоках NaCl (1), флюорита (2) и атомы кислорода (3)

элементами. Такие фазы были получены в системах с $R = \text{Sm} \div \text{Lu}$ и Y (рис. 5).^{13–16}

Следует отметить, что рентгенограммы T -, T' - и T^* -фаз очень похожи. Это обусловлено тем, что катионы в структурах данных фаз заселяют одни и те же позиции. Однако элементарная ячейка T^* -фаз является примитивной, в отличие от объемно центрированных ячеек T - и T' -фаз. Кроме того, соотношение параметров элементарных ячеек данных фаз существенно отличается: отношение $c/3a$ для T -фаз составляет ~ 1.15 , для T^* -фаз — $\sim 1.06 \div 1.08$, для T' -фаз — ~ 1.02 .

На основании анализа значений фактора толерантности t ($t = d_{\text{A-O}}/\sqrt{2}d_{\text{B-O}}$) для большого количества соединений A_2BO_4 авторами работы¹⁷ было высказано предположение, что по величине t можно предсказать структуру фаз с данным составом. Авторы установили, что у T -фаз $0.87 \leq t \leq 0.99$, для T' -фаз $0.83 \leq t \leq 0.855$, а T^* -фазы существуют (если они образуются в данной системе) в очень узкой области при $0.855 \leq t \leq 0.87$. Естественно, что в последнем случае необходимо наличие по меньшей мере двух катионов А-типа для упорядоченного заселения двух различных позиций.

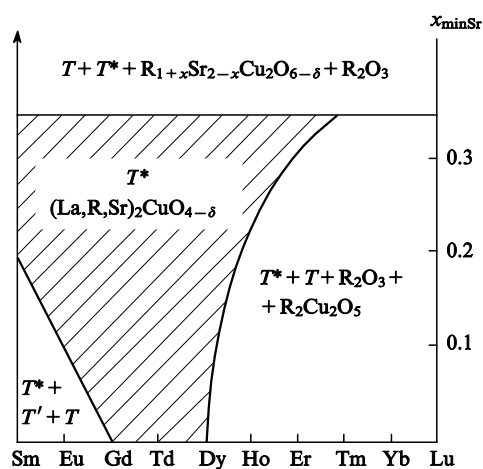


Рис. 5. Зависимость минимальной концентрации стронция от природы РЗЭ для твердых растворов со структурой T^* -фаз

Безусловно, использование значений фактора толерантности полезно и в ряде случаев позволяет правильно предсказать структуру соединений. Однако следует отметить ограничения и недостатки данного метода. Во-первых, эта модель предполагает чисто ионный характер связей $\text{A}-\text{O}$ и $\text{B}-\text{O}$, что недостаточно корректно, когда B — переходный элемент, так как в этом случае связь $\text{B}-\text{O}$ в значительной степени ковалентна. Во-вторых, данная модель игнорирует электронное строение B -катионов. Хорошо известно, что T' -фазы образуются только при $\text{B} = \text{Cu}^{2+}$, хотя квадратная координация характерна и для других катионов (Ni^{2+} , Pt^{2+} и т.д.). Однако, например, соединение Gd_2NiO_4 , которое по значению t должно было бы иметь структуру T' -фазы, имеет структуру T -фазы.¹⁸ В-третьих, с помощью этой модели нельзя объяснить, почему соединение с одним и тем же катионным составом, но различными условиями термообработки имеет различную структуру. Например, соединение $\text{La}_{1.2}\text{Dy}_{0.7}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4+\delta}$, синтезированное при $p_{\text{O}_2} = 1$ бар, имеет структуру T^* -фазы, а после отжига в атмосфере азота образуется T' -фаза.¹⁹

На наш взгляд, кроме чисто геометрических критериев необходимо также учитывать и факторы электронного строения. Например, Ni -содержащие соединения со структурой T' -фазы не образуются, по-видимому, потому что для катиона Ni^{2+} с электронной конфигурацией $3d^8$ энергия спаривания e_g -электронов больше, чем выигрыш энергии при последующем снятии вырождения с изменением окружения Ni^{2+} до квадратного. Кроме того, геометрические размеры слоя (CuO_2) также зависят от электронных факторов. Остановимся на этом подробнее.

Размер перовскитного блока в плоскости ab в значительной степени определяется длиной связей $\text{Cu}-\text{O}$ в слое (CuO_2). Длина этих связей определяется степенью заполнения σ^* -зоны, образованной в основном за счет перекрывания $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталей меди и $2p_{x,y}$ -орбиталей кислорода. При этом увеличение степени заполнения σ^* -зоны (повышение положения уровня Ферми), чему соответствует уменьшение формальной степени окисления меди, приводит к возрастанию длин связей $\text{Cu}-\text{O}$ в слое (CuO_2). При удалении электронов из σ^* -зоны (это соответствует увеличению формальной степени окисления меди) происходит уменьшение длин этих связей. Поэтому степень заполнения данной зоны может в значительной мере определять соразмерность перовскитного и других фрагментов структуры. Ее можно изменять путем гетеровалентного замещения катионов в структуре и варьированием атмосферы термообработки.

В системах $\text{La}-\text{R}-\text{Cu}-\text{O}$ T^* -фазы образуются только при $\text{R} = \text{Gd} \div \text{Dy}$. Атомы РЗЭ в структуре T^* -фазы упорядоченно заселяют две различные кристаллографические позиции. Для РЗЭ начала ряда с близкими к лантану ионными радиусами подобное упорядочение не реализуется. Вместо этого энергетически более выгодным оказывается образование протяженных областей твердых растворов со структурами T' -фазы. В случае $\text{R} = \text{Ho} \div \text{Lu}$ и Y значительное уменьшение эффективного радиуса катиона во флюоритном фрагменте приводит к нарушению соразмерности между ним и слоем (CuO_2). В результате соответствующие T^* -фазы не образуются.

Однако частичное замещение La^{3+} на Sr^{2+} или Ba^{2+} во фрагменте типа NaCl приводит к стабилизации структуры T^* -фазы. На примере твердых растворов $\text{La}_{1.2-x}\text{Dy}_{0.8}\text{M}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ($\text{M} = \text{Sr}$ и Ba) установлено, что данное замещение приводит к росту средних значений формальной степени окисления меди.¹⁶ При этом уменьшается расстояние $\text{Cu}-\text{O}$ в слое (CuO_2), что находит отражение в уменьшении параметра a элементарных ячеек при увеличении концентрации щелочноземельных катионов, несмотря на то, что они имеют больший ионный радиус, чем La^{3+} .

При уменьшении радиуса R^{3+} по ряду РЗЭ индекс кислородной нестехиометрии полученных соединений увели-

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек (a), значения индексов кислородной нестехиометрии (δ) и формальных степеней окисления меди (V_{Cu}) для T^* -фаз $LaR_{0.8}Sr_{0.2}CuO_{4-\delta}$ ($R = Sm, Gd$ и Ho)

Соединение	a , Å	δ	V_{Cu}
$LaSm_{0.8}Sr_{0.2}CuO_{4-\delta}$	3.8710(4)	0.06	2.08
$LaGd_{0.8}Sr_{0.2}CuO_{4-\delta}$	3.8583(2)	0.08	2.04
$LaHo_{0.8}Sr_{0.2}CuO_{4-\delta}$	3.8375(4)	0.11	1.98

чивается (табл. 1). В результате этого происходит увеличение концентрации электронов в разрыхляющей σ^* -зоне (или «восстановление» меди), что должно сопровождаться увеличением расстояния $Cu-O$ в слое (CuO_2) . Таким образом, одновременно с уменьшением размера флюоритного фрагмента за счет уменьшения ионного радиуса РЗЭ происходит увеличение линейных размеров слоя (CuO_2) , и в результате T^* -фазы не образуются. Однако добавление щелочноземельного элемента, которое сопровождается уменьшением экваториального расстояния $Cu-O$ вследствие «окисления» слоя (CuO_2) , позволяет стабилизировать структуру T^* -фазы и в системах с $R = Ho \div Lu$ и Y . Следует отметить, что минимальная необходимая концентрация Sr в данном ряду РЗЭ закономерно растет при уменьшении их ионного радиуса (рис. 5).

В системах с $R = Sm$ и Eu добавление стронция или бария также приводит к уменьшению расстояния $Cu-O$ в слое (CuO_2) , при этом возникающее «сжатие» структуры в плоскости ab приводит к уменьшению межатомных расстояний $M-O$ для катионов во флюоритном фрагменте. Заполнение в нем катионных позиций атомами лантана становится энергетически невыгодным. В результате реализуется структура T^* -фазы, в которой атомы La и Sr статистически заселяют катионные позиции в блоке типа $NaCl$, а атомы Sm и La — во флюоритном фрагменте.

Как отмечалось выше, степень заполнения σ^* -зоны зависит от используемого давления кислорода при синтезе. К примеру, $La_{1.5}Nd_{0.5}CuO_{4-\delta}$ после синтеза при $950^\circ C$ в потоке кислорода имеет структуру T -фазы ($\delta = -0.01$), в то время как термообработка в менее окислительных условиях ($1050^\circ C$, воздух) приводит к фазовому превращению с образованием T' -фазы ($\delta = +0.02$).¹⁹ В этом случае следствием увеличения формальной степени окисления меди при синтезе в окислительной атмосфере является уменьшение расстояния $Cu-O$ в слое (CuO_2) и стабилизация фазы с меньшим параметром a элементарной ячейки.

2. Соединения типа 223 и 1222

Другим примером соединений, в структурах которых можно выделить фрагменты с различным строением, являются 223-фазы. Впервые представители этого семейства фаз состава $(R_{1-x}Ba_x)_2(R'_{1-y}Ce_y)_2Cu_3O_{8+\delta}$ ($R = R' = Nd, Sm$ и Eu , $x = 0.67$, $y = 0.33$) получены японскими исследователями.²⁰ Структура этих фаз (рис. 6) является производной от тетрагональной модификации 123-фаз $(RBa_2Cu_3O_{7-\delta})$, однако между слоями (CuO_2) вместо слоя $(R\Box)^{3+}$ располагается флюоритный фрагмент $(R'_2O_2)^{n+}$. Это приводит к удвоению параметра c элементарной ячейки, так как во флюоритном блоке $(R')(O_2)(R')$ слои (R') смещены друг относительно друга трансляцией $1/2(\vec{a} + \vec{b})$. 223-Фазы обладают сверхпроводящими свойствами, однако температуры перехода в сверхпроводящее состояние у них ниже, чем у 123-фаз ($T_c^{max} = 59 K$).²¹ 223-Фазы имеют тетрагональную объемно центрированную ячейку ($a \approx a_{пер}$, $c \approx 7a_{пер}$). Модель их структуры можно описать как 14-слойную, в которой реализуется следующая укладка слоев вдоль оси c :

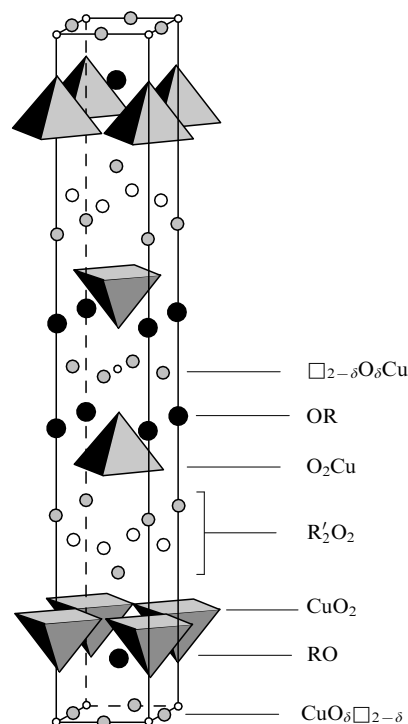
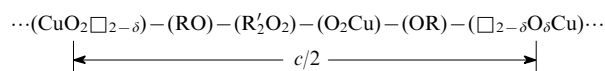


Рис. 6. Кристаллическая структура 223-фаз. Показаны координационные полиэдры атомов меди в слоях (CuO_2)



Приведенная схема укладки слоев вдоль оси четвертого порядка подтверждена определением структур Ce - и Th -содержащих 223-фаз по монокристалльным рентгеновским²² и порошковым нейтронографическим²³ данным. Позиции во флюоритном фрагменте ($KЧ = 8$) статистически заселены трехзарядным катионом РЗЭ и Ce^{4+} (или Th^{4+}). Координационное число катионов, расположенных в перовскитном блоке, зависит от индекса кислородной стехиометрии и обычно близко к 10. Координационным полиэдром атома меди в слое (CuO_2) является тетрагональная пирамида, вытянутая вдоль оси четвертого порядка, как в случае 123- и T^* -фаз. Координационным полиэдром атома меди в слое $(CuO_\delta \Box_{2-\delta})$ при $\delta = 0$ является гантель. Интересно, что возможно получение 223-фаз с упорядоченным расположением катионов La^{3+} и РЗЭ с меньшим радиусом по перовскитному и флюоритному блокам соответственно, например $(La_{0.33}Ba_{0.67})_2(Gd_{0.67}Ce_{0.33})_2Cu_3O_{8+\delta}$ (см.²⁴) и $(La_{0.33}Ba_{0.67})_2(R_{0.67+x}Th_{0.33-x})_2Cu_3O_{8+\delta}$ ($R = Nd \div Gd$, $x = 0$ и 0.17).²² Подобное упорядочение может быть реализовано вследствие существенного различия в размерах пустот в данных фрагментах.

Для образования 223-структуры необходимо достижение соразмерности перовскитного и флюоритного блоков в плоскости ab . Геометрические размеры блоков можно варьировать изменением их катионного состава. Следует отметить, что величина параметра a элементарной ячейки у соединений с флюоритным блоком в значительной степени определяется его размерами в плоскости ab , так как сильно ковалентный характер связи делает этот блок наиболее жестким фрагментом структуры. В табл. 2 приведен в качестве примера ряд 223-фаз, катионный состав флюоритных блоков которых одинаков или близок, в то время как катионный состав перовскитных фрагментов достаточно сильно различается.

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек ряда 223-фаз

Соединение	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	Ссылки
(Nd _{0.38} Ba _{0.62}) ₂ (Nd _{0.67} Ce _{0.33}) ₂ Cu ₃ O _{8.91}	3.8747(4)	28.599(3)	23
(Nd _{0.17} Ba _{0.83}) ₂ (Nd _{0.67} Th _{0.33}) ₂ Cu ₃ O _{8.86}	3.9071(4)	28.71(2)	22
(La _{0.33} Ba _{0.67}) ₂ (Nd _{0.67} Th _{0.33}) ₂ Cu ₃ O _{8.91}	3.9071(5)	28.762(6)	22
(Sm _{0.33} Ba _{0.67}) ₂ (Sm _{0.67} Ce _{0.33}) ₂ Cu ₃ O _{8.79}	3.8620(8)	28.382(5)	22
(Sm _{0.33} Ba _{0.67}) ₂ (Sm _{0.67} Th _{0.33}) ₂ Cu ₃ O _{8+δ}	3.8934(6)	28.609(8)	22
(La _{0.33} Ba _{0.67}) ₂ (Sm _{0.67} Th _{0.33}) ₂ Cu ₃ O _{8.91}	3.8935(1)	28.728(4)	22
(Eu _{0.33} Ba _{0.67}) ₂ (Eu _{0.67} Ce _{0.33}) ₂ Cu ₃ O _{8+δ}	3.8504(1)	28.460(5)	20
(Eu _{0.10} Sr _{0.90}) ₂ (Eu _{0.70} Ce _{0.30}) ₂ Cu ₃ O _{8+δ}	3.8519(6)	28.157(8)	25
(La _{0.33} Ba _{0.67}) ₂ (Eu _{0.75} Th _{0.25}) ₂ Cu ₃ O _{8.78}	3.8866(9)	28.62(2)	22

Параметры *a* элементарных ячеек этих соединений очень близки, это подтверждает сделанный вывод, что линейные размеры 223-фаз в плоскости *ab* определяются в первую очередь геометрическими размерами катионов, заселяющих позиции во флюоритном фрагменте. Поэтому для достижения соразмерности изменение состава флюоритного блока должно сопровождаться соответствующим изменением катионного состава в А-позициях перовскитного фрагмента.

223-Фазы, содержащие Се и Th, изоструктурны. Однако вследствие того, что ионный радиус у Th⁴⁺ заметно больше, чем у Се⁴⁺, катионные составы перовскитных фрагментов этих соединений существенно различаются. Например, 223-фазы состава R₂Ba_{1.33}Ce_{0.67}Cu₃O_{8+δ} образуются лишь в системах, содержащих РЗЭ середины ряда (R = Nd ÷ Eu),²⁰ в то время как аналогичные Th-содержащие фазы — только в системах с R = La и Pr (см.²²). Для Th-содержащих соединений эффективный радиус катиона в перовскитном фрагменте должен увеличиться по сравнению с Се-содержащими фазами. Это может достигаться не только при замене в перовскитном фрагменте Nd³⁺ на La³⁺, но и за счет увеличения концентрации Ba²⁺ в катионной позиции перовскитного блока.

223-Фазы (R,M)₂(R',Th)₂Cu₃O_{8+δ} при M = Sr не образуются, а в Ва-содержащих системах такие соединения получены для R' = La ÷ Gd. Однако при статистическом заселении позиций во флюоритном блоке катионами Се⁴⁺ и R³⁺ размер катионных пустот существенно уменьшается, вследствие чего становится возможным образование Sr-содержащих 223-фаз в системах с R = Pr ÷ Gd (см.²⁵). Отметим, что фазы с R = Sm и Eu обладают сверхпроводящими свойствами, в то время как для Th-содержащих соединений большая величина расстояния Cu—O в слое (CuO₂) обуславливает локализацию электронных состояний. При дальнейшем сжатии флюоритного фрагмента для R = Dy ÷ Yb и Y Ва-содержащие фазы не были получены, а в случае M = Sr были получены 1222-фазы, отличающиеся от 223-фаз составом и структурой. В структуре 1222-фаз происходит частичное или полное замещение катиона меди в слое (CuO₂) на другой катион. Заполнение кислородных позиций в данном слое определяется кристаллохимией данного катиона. Подобное изменение структуры приводит к сильной деформации слоев CuO₂ и потере сверхпроводящих свойств. На основании подобных экспериментов можно сделать вывод, что для синтеза сверхпроводящих сложных оксидов меди с флюоритным фрагментом необходимо присутствие Се⁴⁺ и Nd—Gd³⁺ в нем, так как это приводит к оптимальному для проявления сверхпроводимости расстояниям Cu—O.

Впервые 1222-фаза была получена в системе Pb—Pr—Sr—Cu—O (см.²⁶). В ее структуре вместо слоя (CuO₂) располагается слой (Pb_{0.5}Cu_{0.5}O₂), в котором

анионы статистически заселяют как позиции в центре квадрата (1/2, 1/2, 0), так и перовскитные позиции (0, 1/2, 0). Фаза TiSr₂(Nd,Ce)₂Cu₂O_{8+δ} близка к описанным выше, однако в ее структуре слой (CuO₂) полностью замещен на слой (TiO₂) (см.²⁷). Описаны также соединения (R_{1.5}Ce_{0.5})Sr₂Cu₂Nb(Ta)O₁₀ (R = Pr ÷ Eu), в структурах которых вместо слоя (CuO₂) располагаются слои (NbO₂) или TaO₂ (см.^{28,29}).

Возможно также и дальнейшее усложнение структуры 223- и 1222-фаз за счет внедрения во флюоритный фрагмент дополнительных слоев (R') и (O₂). В этом случае флюоритный блок будет иметь состав (R'₂O₄). Производными 223- и 1222-фаз со «сдвоенными» флюоритными фрагментами являются 233-фазы Sr₂(R,Ce)₃Cu₃O_{10+δ} (см.³⁰) и 1232-фазы — (Pb,Cu)Sr₂(R,Ce)₃Cu₂O_{11+δ}, а также (Ti,Cu)Sr₂(R,Ce)₃Cu₂O_{11+δ} (см.³¹).

3. Сверхпроводящее ртутьсодержащее семейство слоистых купратов: HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+δ} (*n* = 1 ÷ 4)

Структуры Bi-, Tl- и Pb-содержащих высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) можно рассматривать как структуры срастания блоков перовскита и хлористого натрия, причем катионы Bi³⁺, Tl³⁺ и Pb²⁺ расположены в фрагменте типа NaCl. Следует отметить, что идеальное значение экваториального расстояния M—O для этих катионов определяется в значительной степени расстоянием Cu—O в слое CuO₂: $d_{M-O} \approx \sqrt{2} d_{Cu-O}$. Однако рассчитанные значения существенно превосходят характерные величины d_{M-O} . Вследствие этого в слоях (MO) для уменьшения соответствующих межатомных расстояний и понижения КЧ катионов M происходят сильные смещения этих катионов и атомов кислорода из идеальных позиций. Наличие неподеленной электронной пары у катионов Bi³⁺ и Pb²⁺ также обуславливает их сильные смещения для образования несимметричного координационного окружения.

Можно синтезировать слоистые купраты с подобными структурами с использованием катионов Hg²⁺, для которых характерным является гантелеобразная координация атомами кислорода. В этом случае кислородные позиции в слоях с атомами ртути могли бы быть частично заполненными или даже вакантными, так как связь Hg—O в этом слое должна быть очень слабой. Несоразмерность структурных фрагментов NaCl и перовскита при этом должна отсутствовать.

Получены новые сложные оксиды HgBa₂CuO_{4+δ} (см.³²), HgBa₂CaCu₂O_{6+δ} (см.³³), HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} и HgBa₂Ca₃Cu₄O_{10+δ} (см.³⁴) (фазы Hg-1201, Hg-1212, Hg-1223 и Hg-1234 соответственно). Эти соединения принадлежат к гомологическому ряду слоистых купратов с общей формулой HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+δ} с *n* = 1 ÷ 4 (рис. 7). В структурах фаз Hg-1212, Hg-1223 и Hg-1234 в перовскитном блоке располагаются соответственно два, три и четыре слоя (CuO₂), разделенные слоями (Ca□)²⁺. Фрагмент типа NaCl имеет аналогичное строение в этих структурах и характеризуется последовательностью слоев (BaO)(HgO_δ)(BaO). Для этих соединений величина параметра *c* элементарной ячейки определяется следующей зависимостью: $c(\text{Å}) \approx 9.5 + 3.2(n-1)$.

Результаты резистивных и магнитных измерений показывают, что фазы Hg-1201, Hg-1212, Hg-1223 и Hg-1234 являются сверхпроводниками с максимальными температурами перехода в сверхпроводящее состояние 94, 126, 134 и 126 К соответственно.^{32,34} Температуры перехода в сверхпроводящее состояние для этих соединений могут быть существенно повышены (до 157 К при 235 кбар для Hg-1223) при сверхвысоких гидростатических давлениях.³⁵ Температура ~160 К в настоящее время является рекордной, при которой зарегистрирована сверхпроводимость. К

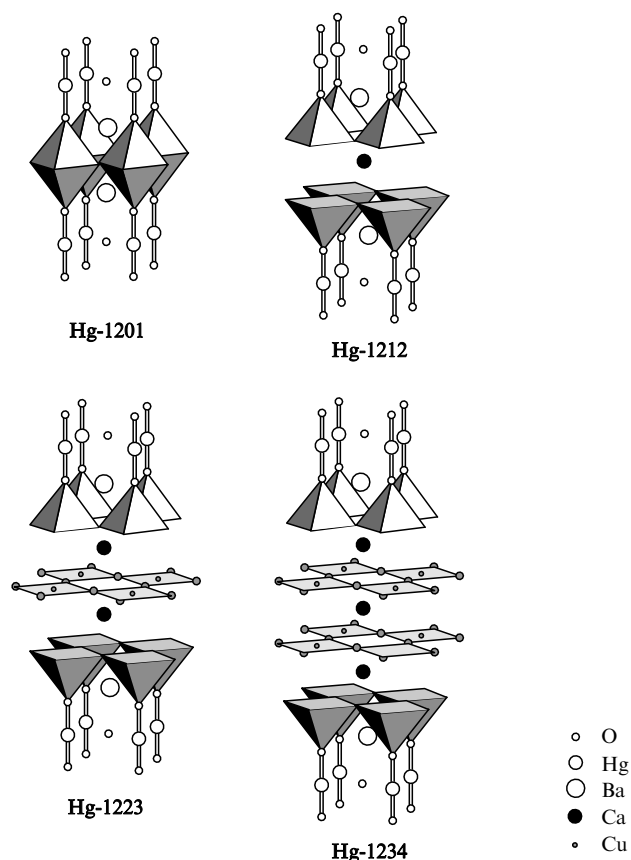


Рис. 7. Кристаллические структуры $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_{2n}\text{O}_{2+\delta}$ ($n = 1 \div 4$).

сожалению, при снятии внешнего давления температура перехода понижается до обычных для этих соединений значений.

Нейтроннографический и рентгеновский структурные анализы по порошковым данным позволили локализовать положение сверхстехиометрического кислорода в структурах Hg-1201 и Hg-1212 (см.^{32, 33, 36, 37}). Установлено, что он находится в одном слое с атомами ртути, причем его содержание, в отличие от Ti-содержащих аналогов, значительно меньше единицы. Отжиг данных фаз при различных температурах и парциальных давлениях кислорода приводил к изменению степени заселенности этой позиции и, соответственно, к изменению концентрации дырок в зоне проводимости и температуры перехода в сверхпроводящее состояние.^{32, 37}

Полученное семейство Hg-содержащих фаз является перспективным объектом для исследования природы ВТСП в ряду слоистых купратов, так как для них характерны высокие значения T_c (они выше, чем у имеющих подобный катионный состав Ti-содержащих фаз) при достаточно простой кристаллической структуре, что находит свое отражение в отсутствие модуляций и статистических смещений атомов и в высокой симметрии ячеек.

III. Структуры срастания с чередованием фрагментов вдоль оси третьего порядка перовскитной субъединицы

Структуру идеального кубического перовскита ABX_3 можно рассматривать как плотнейшую шаровую упаковку слоев AX_3 , чередующихся вдоль оси третьего порядка. Сдвиг части слоев приводит к образованию различных по слоино-

сти и симметрии плотнейших упаковок, называемых также гексагональными аналогами структуры перовскита. В некоторых структурах сложных перовскитоподобных оксидов с плотнейшими упаковками высокой слоистости можно выделить упорядоченно чередующиеся вдоль оси c (совпадающей с осью третьего порядка перовскитной субъединицы) блоки, по составу и структуре отвечающие более простым соединениям с упаковками меньшей слоистости. Формально это дает право рассматривать их как структуры срастания с чередованием перовскитоподобных блоков вдоль оси третьего порядка.

Основным геометрическим критерием возможности образования структур срастания является соразмерность исходных фрагментов, т.е. соответствие их размеров в плоскости ab . При наличии одинакового каркаса, образованного плотноупакованными слоями AX_3 , различие в параметре a определяется размером катионов, занимающих октаэдрические пустоты плотнейшей упаковки.

Далее мы будем рассматривать в основном лишь соединения, в которых плотнейшая упаковка структуры образована слоями MO_3 (или $\text{MO}_{3-\delta}$), где $M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ или La .

Образование структур срастания облегчается присутствием устойчивых структурных фрагментов, формирование которых в большинстве случаев обусловлено наличием группировок связанных гранями октаэдров, возникающих при сдвиге части слоев на вектор $1/3, 2/3, 0$ (при этом «кубические» (k) слои преобразуются в «гексагональные» (g)). Наличие общих граней у соседних октаэдров, образующих слой g -типа, приводит к тому, что расстояние между катионами металла в этих октаэдрах должно соответствовать средней толщине слоя плотнейшей упаковки (для упаковки слоев BaO_3 этот интервал может быть $2.2\text{--}2.6 \text{ \AA}$). Это приводит к сильному электростатическому отталкиванию В-катионов в связанных гранями октаэдров. Представляется целесообразным обсудить факторы, приводящие к стабилизации подобных структурных фрагментов. Электростатическое отталкивание высокозарядных В-катионов может быть уменьшено за счет частичного заселения В-позиций катионами с меньшими формальными зарядами. Это имеет место в структурах таких соединений, как $\text{Ba}_4\text{M}_3\text{LiO}_{12}$ ($M = \text{Ta}, \text{Nb}$; 8-слойная упаковка ($gkkk$)₂) и $\text{Ba}_5\text{W}_3\text{Li}_2\text{O}_{15}$ (10-слойная упаковка ($gkkk$)₂).^{38–40} В соединении $\text{Ba}_5\text{W}_3\text{Li}_2\text{O}_{15}$ цепочки связанных вершинами октаэдров поочередно заселены атомами лития и вольфрама, а пары октаэдров, связанных гранями, заселены статистически: $45\%\text{Li} + 55\%\text{W}$. Аналогичный мотив расположения катионов наблюдается и в структурах соединений $\text{Ba}_4\text{M}_3\text{LiO}_{12}$. Данное расположение катионов сводит к минимуму отталкивание между высокозарядными катионами M^{6+} или M^{5+} , что выражается в укороченных расстояниях металл–металл (например, расстояние $\text{Ta/Li} - \text{Ta/Li}$ равно $2.258 \text{ \AA}$, расстояние $\text{W/Li} - \text{W/Li}$ равно $2.196 \text{ \AA}$).

В то же время соединения $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{MO}_{12}$ ($M = \text{Na}, \text{Li}$) имеют иной характер распределения В-катионов по октаэдрическим позициям.⁴¹ В случае соединений $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{NaO}_{12}$ (8-слойная упаковка ($gkkk$)₂) и $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{LiO}_{12}$ (6-слойная упаковка (gkk)₂) связанные гранями октаэдры заселены преимущественно рутением, что объясняется образованием связей $\text{Ru} - \text{Ru}$.

Если средний формальный заряд катионов в В-подрешетке плотнейшей упаковки слоев A^{2+}O_3 больше четырех, то согласно требованию электронейтральности должны возникать катионные вакансии. В гексагональных аналогах перовскита с катионными вакансиями в В-подрешетке вакансии локализуются в блоках октаэдров, соединенных гранями. Если подряд идут два слоя типа g , то имеются группы из трех октаэдров, связанных гранями. При невозможности образования связи металл–металл из-за сил электростатического отталкивания между катионами с высоким формальным зарядом заполнение среднего октаэдра невыгодно, и он остается пустым. Это приводит к образованию фаз состава

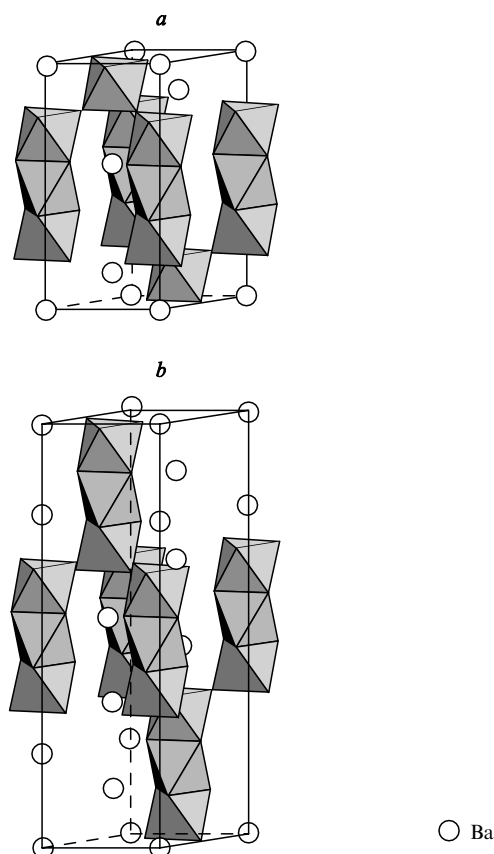


Рис. 8. Кристаллические структуры.
а — $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$; б — $\text{Ba}_3\text{Re}_2\text{O}_9$

$\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$, где n — число слоев плотнейшей упаковки или (при ромбоэдрической симметрии) число слоев в одной трети периода. Примерами соединений с такой организацией структуры являются $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ (упаковка $(gkkkz)_3$)^{42,43} и $\text{Ba}_3\text{Re}_2\text{O}_9$ (упаковка $(gkz)_3$)⁴⁴ (рис. 8), где каждый октаэдр между двумя слоями типа g остается незанятым атомами металла. Известны члены этого гомологического ряда с плотнейшими упаковками, насчитывающими 5, 9, 12, 18 и 21 слой, причем все упаковки тригональные и (кроме пятислойной) R-центрированные.^{45–58}

Устойчивость фрагмента $kgzk$ дает основание предположить существование гексагонального аналога перовскита, содержащего упорядоченно чередующиеся вдоль оси c элементарной ячейки фрагменты структур $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ и MZrO_3 ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$) (рис. 9). Соразмерность фрагментов в соединении $\text{Ba}_5\text{SrTa}_4\text{ZrO}_{18}$ (плотнейшая упаковка $(gkkkkz)_3$) достигается за счет статистического заселения А-позиций совместно барием и стронцием, а В-позиций — танталом и цирконием, причем статистическое заселение позиций двумя сортами атомов происходит на границах блоков, внутри блока $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ А-позиции заняты только барием и В-позиции — только танталом.

При использовании вместо катионов Zr^{4+} катионов Ti^{4+} соединения со структурами когерентного срастания фрагментов $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ и BaTiO_3 не образуются, так как значительно меньший ионный радиус Ti^{4+} (0.605 Å) по сравнению с Zr^{4+} (0.72 Å) создает несоответствие исходных структурных фрагментов. Соединения с подобными структурами образуются при замене бария на А-катионы меньшего радиуса (La, Ca) и размещении в В-подрешетке только катионов титана. При этом препятствий, связанных с несоответствием фрагментов не возникает и образуется несколько членов гомологического ряда — $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$,

$\text{CaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (см.⁵⁹). Если рассматривать 12-слойную упаковку $(gkkz)_3$ соединения $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ как матрицу, то последующие члены ряда можно представить как результат внедрения в этот фрагмент слоя k -типа, соответствующего фрагменту перовскитной субъединицы CaTiO_3 . Структуры этого ряда можно рассматривать как структуры срастания вдоль оси c фрагментов упаковок $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и CaTiO_3 (рис. 10). При внедрении одного слоя k -типа во фрагмент $gkkz$ исходной 12-слойной упаковки $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ образуется соединение $\text{CaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ с ячейкой симметрии Р-типа, так как при получающейся упаковке $gkkkz$ невозможно образование R-центрированной ячейки. При внедрении в исходный фрагмент двух слоев типа k образуется следующий член гомологического ряда — $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$, в структуре которого реализуется 18-слойная плотнейшая упаковка $(gkkkkz)_3$ и симметрия восстанавливается до $R\bar{3}m$. В случае соединений, относящихся к этому гомологическому ряду, дополнительным фактором, обеспечивающим соразмерность фрагментов исходных упаковок, является совместное заселение А-позиций атомами лантана и кальция. Аналогичный гомологический ряд образуется при внедрении в матрицу $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ перовскитного фрагмента состава LaFeO_3 , причем известны два члена ряда — $\text{La}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, $\text{La}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ (см.⁶⁰). Используя тот факт, что величина квадрупольного расщепления сигнала ЯГР для Fe(III) в высокоспиновом состоянии зависит только от степени искажения координационного окружения, которое значительно сильнее для октаэдров, находящихся между слоями g и k из-за присутствия катионной вакансии, можно показать, что имеет место преимущественная локализация ионов железа в октаэдрических пустотах внутри перовскитных блоков. Такое распределение катионов по В-позициям хорошо согласуется с моделью структур срастания.

На разрезе $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ — LaTiO_3 кроме соединений, структуры которых образуются путем увеличения числа блоков типа LaTiO_3 , существует ряд фаз с иным соотношением

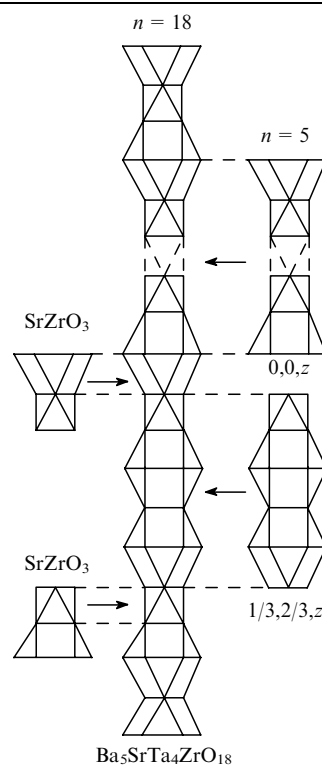


Рис. 9. Структура соединения $\text{Ba}_5\text{SrTa}_4\text{ZrO}_{18}$ как результат срастания фрагментов $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ и SrZrO_3

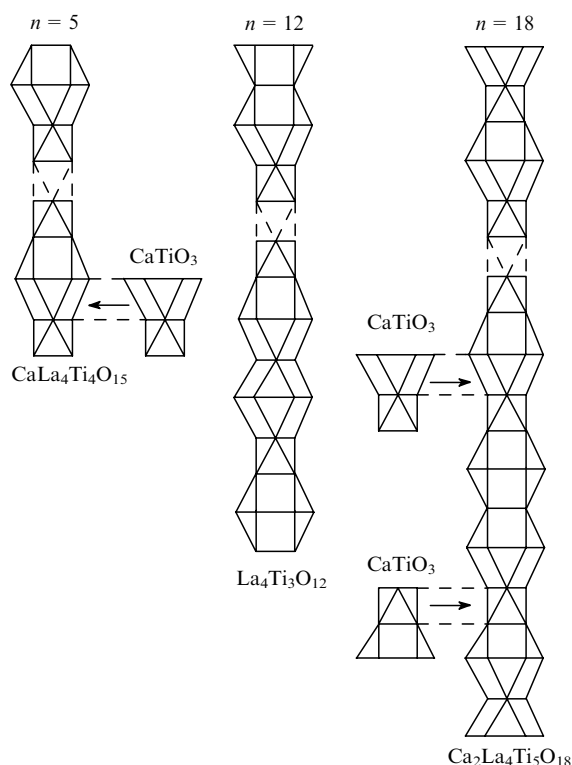


Рис. 10. Структуры соединений гомологического ряда $A_nB_{n-1}O_{3n}$ как результат срастания фрагментов структур CaTiO_3 и $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

структурных блоков.⁶¹ Простейшим примером таких фаз является оксид $\text{La}_9\text{Ti}_7\text{O}_{27}$. Структуру этого соединения можно представить как результат срастания структурных блоков $2 \times \text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + \text{LaTiO}_3$. Формально эту структуру более удобно рассматривать как результат срастания более высоких гомологов ($n \leq 6$): $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + \text{La}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (или ...4545..., по числу слоев). В работе⁶² приведены результаты детальных микроскопических исследований фаз, образующихся на разрезе $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{LaTiO}_3$. Авторами показано существование большого числа упорядоченных политипов: ($\text{La}_{11}\text{Ti}_9\text{O}_{33}$: $2 \times \text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + 3 \times \text{LaTiO}_3$, или ...5656...; $\text{La}_{13}\text{Ti}_{10}\text{O}_{39}$: $3 \times \text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + \text{LaTiO}_3$, или ...445...; и т.д.). Практически же получение этих соединений в чистом виде трудно осуществить в силу уменьшения энергетических различий между гомологами при увеличении их порядкового номера.

Заселение В-катионами всей группировки из трех связанных гранями октаэдров возможно при наличии дополнительного стабилизирующего фактора, такого, как образование связей металл—металл. Так, в структуре BaRuO_3 , где валентное состояние рутения допускает образование связей $\text{Ru} - \text{Ru}$ происходит заселение всех трех смежных октаэдров с образованием кластеров $[\text{Ru}_3\text{O}_{12}]$ (см.⁶³). Расстояние $\text{Ru} - \text{Ru}$ в этой структуре составляет 2.55 Å.

При невозможности стабилизации структурного фрагмента $k2k$ внедрение катиона в средний из трех связанных гранями октаэдров невыгодно из-за возникающих при этом коротких расстояний металл—металл и сильного электростатического отталкивания и приводит к изменению типа плотнейшей упаковки и образованию гексагональных аналогов перовскита с совместным заселением В-позиций катионом и вакансией. Так, у соединения $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ реализуется тригональная примитивная плотнейшая упаковка $gkkk_2$. Гетероаллотное замещение Ta^{5+} на Ti^{4+} приводит к появлению дополнительного количества В-катиона,⁶⁴ что оказывает решающее влияние на тип образующейся плотнейшей упаковки. При переходе от $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ к твердым растворам

$\text{Ba}_{10}\text{Ta}_{8-0.8x}\text{Ti}_x\text{O}_{30}$ (плотнейшая упаковка $(gkkk_2)_2$, $0.6 \leq x \leq 1.2$) происходит изменение типа плотнейшей упаковки, удваивается параметр c элементарной ячейки, и симметрия изменяется от $P\bar{3}m1$ до $P6_3/mmc$. Это сопровождается делокализацией катионных вакансий и в структурном фрагменте $k2k$, присутствующем в структуре $\text{Ba}_{10}\text{Ta}_{7.04}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_{30}$, реализуется совместное заселение катионных позиций атомами тантала и вакансий.

Если сумма формальных зарядов А- и В-катионов меньше шести, возможно образование аниондефицитных гексагональных аналогов перовскита состава $\text{ABO}_{3-\delta}$. В этом случае образование устойчивых структурных фрагментов может быть связано с локализацией анионных вакансий возле В-катионов, для которых $\text{КЧ} < 6$.

Известна группа гексагональных перовскитоподобных оксидов, где появление анионных вакансий вызвано введением в В-подрешетку атомов алюминия. Структура $\beta\text{-Ba}_2\text{RAlO}_5$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{In}$) (рис. 11) построена на основе 8-слойной плотнейшей упаковки $(gkkk)_2$ (см.^{65,66}). Расположение атомов скандия и алюминия полностью упорядочено, причем В-позиции в связанных вершинах октаэдрах заселены только скандием. Упорядоченное заселение В-позиций приводит к локализации атома кислорода на оси b_3 и образованию у атомов алюминия тетраэдрического окружения. При этом группировка из двух октаэдров, связанных гранями, преобразуется в группировку из двух тетраэдров Al_2O_7 , связанных через вершину. Упорядочение атомов скандия, алюминия и кислорода приводит к изменению координационных полиэдров и у атомов бария. Одна четвертая часть атомов бария располагается в почти идеальном кубоктаэдре. Для другой четверти атомов бария появление и упорядочение анионных вакансий приводит к удалению трех из шести атомов кислорода из экваториального окружения атомов бария, причем три оставшихся смещены из идеальных позиций (расстояние $\text{Ba} - \text{O}$ равно 3.345 Å) и дополняют координационный полиэдр атомов бария до усеченной тригональной бипирамиды ($\text{КЧ} = 9$). Для оставшейся половины атомов бария смещение атомов кислорода в слое $\text{BaO}\square_2$ приводит к появлению своеобразного открытого полиэдра в виде девятивершинника, формирующегося при удалении атомов кислорода, образующих общую грань кубоктаэдров в слое 2.

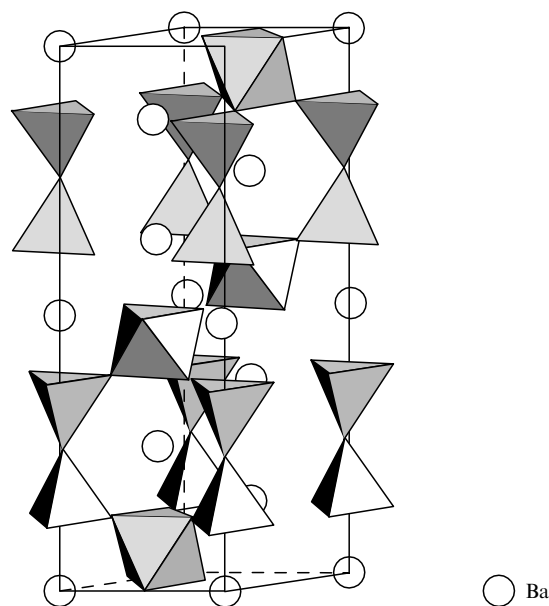


Рис. 11. Кристаллическая структура $\beta\text{-Ba}_2\text{ScAlO}_5$

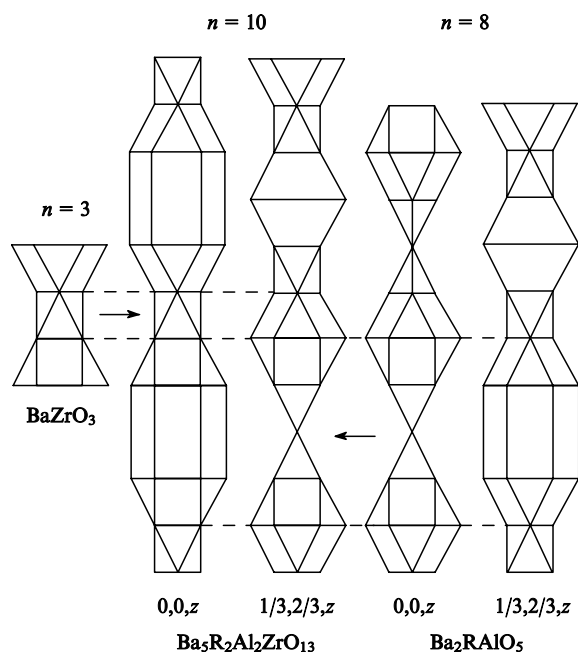


Рис. 12. Структура соединений $\text{Ba}_5\text{R}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ как результат сращения фрагментов Ba_2RAlO_5 и BaZrO_3

Фрагменты плотнейших упаковок $\beta\text{-Ba}_2\text{RAlO}_5$ и $\text{Ba}(\text{Sr})\text{ZrO}_3$ (слои типа κ) в структуре соединений общего состава $\text{Ba}_{5-y}\text{Sr}_y\text{R}_{2-x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1+x}\text{O}_{13+x/2}$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{In}, \text{Y}, \text{Gd} - \text{Lu}$), имеющих 10-слойную плотнейшую упаковку слоев BaO_{3-x} (2KKKK)₂, чередующихся вдоль оси шестого порядка, можно отнести к структурам сращения (рис. 12).⁶⁷ Отметим, что соединения Ba_2RAlO_5 ($\text{R} = \text{Nd} - \text{Lu}, \text{Y}$) кристаллизуются в моноклинной сингонии. При соотношении структурных фрагментов $2 \times (\text{Ba}_2\text{RAlO}_5) + (\text{BaZrO}_3)$ идеальный состав соединений описывается формулой $\text{Ba}_5\text{R}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$. Установление соразмерности фрагментов в данном случае должно облегчаться за счет совместного заселения В-позиций катионами циркония и R^{3+} .

Ионный радиус катиона R^{3+} оказывает существенное влияние на стабильность образующихся соединений. Так, образование соединений $\text{Ba}_5\text{R}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ не наблюдалось для $\text{R} = \text{La} - \text{Eu}$. В этом случае радиус R^{3+} слишком велик для размещения в октаэдрических пустотах плотнейшей упаковки слоев BaO_{3-x} .

Существенное различие в ионных радиусах R^{3+} ($\text{R} = \text{Gd} - \text{Lu}$: $0.94 - 0.95$) и Zr^{4+} ($0.72 \text{ \AA}$) создает возможность существования упорядоченной структуры. Катионы РЗЭ располагаются в октаэдрических пустотах блока типа $\beta\text{-Ba}_2\text{RAlO}_5$, в то время как катионы Zr^{4+} — в блоке BaZrO_3 . В отличие от структур $\text{Ba}_5\text{R}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ($\text{R} = \text{Gd} - \text{Lu}, \text{Y}$) структура Sc-содержащего соединения более разупорядочена. В этой структуре Sc^{3+} и Zr^{4+} совместно занимают октаэдрические пустоты, что может быть объяснено близостью их ионных радиусов: 0.73 и $0.72 \text{ \AA}$ соответственно. В результате статистического распределения катионный состав соединений отличается от идеального и выражается формулой $\text{Ba}_5\text{Sc}_{1.33}\text{Al}_2\text{Zr}_{1.67}\text{O}_{13.33}$.

В структурах $\text{Ba}_5\text{R}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ так же, как и в структуре $\beta\text{-Ba}_2\text{ScAlO}_5$, кислородные вакансии локализованы в слоях κ -типа, которые имеют состав $\text{BaO}\square_2$. Оставшийся атом кислорода в этом слое занимает двукратную позицию на оси b_3 , образуя общую вершину двух тетраэдров Al_2O_7 . При этом для части атомов бария реализуется такое же координационное окружение, как и в структуре $\beta\text{-Ba}_2\text{ScAlO}_5$. Изменение катионного состава при замещении части атомов

скандия на атомы циркония приводит к появлению избыточного кислорода (по сравнению с идеальным составом) и состав слоя κ -типа становится $\text{BaO}_{1.33}\square_{1.67}$. Стабильное тетраэдрическое окружение атомов алюминия препятствует делокализации атома кислорода в позиции $1/3, 2/3, 1/4$, и в случае $\text{Ba}_5\text{Sc}_{1.33}\text{Al}_2\text{Zr}_{1.67}\text{O}_{13.33}$ дополнительный атом кислорода занимает позицию $0, 1/4$, дополняя девятикоординатный полиэдр атомов бария до десятивершинника.

Особенностью кристаллической структуры $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ является совместное заселение В-позиций во фрагменте плотнейшей упаковки $\kappa\kappa\kappa$ атомами индия и алюминия, что является причиной делокализации атома кислорода в позиции $1/3, 2/3, 1/4$. Однако соединение с такой структурой, по-видимому, метастабильно и было получено только при плавлении образца.

Можно выделить три случая распределения катионов по В-позициям, приводящих к трем различным способам локализации атомов кислорода в слоях BaO_{3-x} в структурах сложных оксидов $\text{Ba}_{5-y}\text{Sr}_y\text{R}_{2-x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1+x}\text{O}_{13+x/2}$:

1) В-позиции во фрагменте $\kappa\kappa\kappa$ заняты только алюминием: слои $x,y,1/4$ и $x,y,3/4$ имеют состав $\text{BaO}\square_2$ и расположение атомов кислорода и анионных вакансий полностью упорядочено (кристаллические структуры $\text{Ba}_5\text{R}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ($\text{R} = \text{Gd} - \text{Lu}, \text{Y}$));

2) В-позиции во фрагменте $\kappa\kappa\kappa$ статистически заняты атомами со стабильной октаэдрической и тетраэдрической координацией: аниондефицитные слои имеют состав $\text{BaO}\square_2$ и расположение атомов кислорода и анионных вакансий разупорядочено (кристаллическая структура $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$);

3) при частичном замещении катионов R^{3+} на Zr^{4+} В-позиции во фрагменте $\kappa\kappa\kappa$ заняты только алюминием: аниондефицитные слои имеют состав $\text{BaO}_{1.33}\square_{1.67}$ и расположение атомов кислорода частично упорядочено (кристаллическая структура $\text{Ba}_5\text{Sc}_{1.33}\text{Al}_2\text{Zr}_{1.67}\text{O}_{13.33}$).

В рассмотренных выше случаях структуры сращения образуются при внедрении «кубических» слоев ABO_3 в структуру с плотнейшей упаковкой большей слойности. Однако

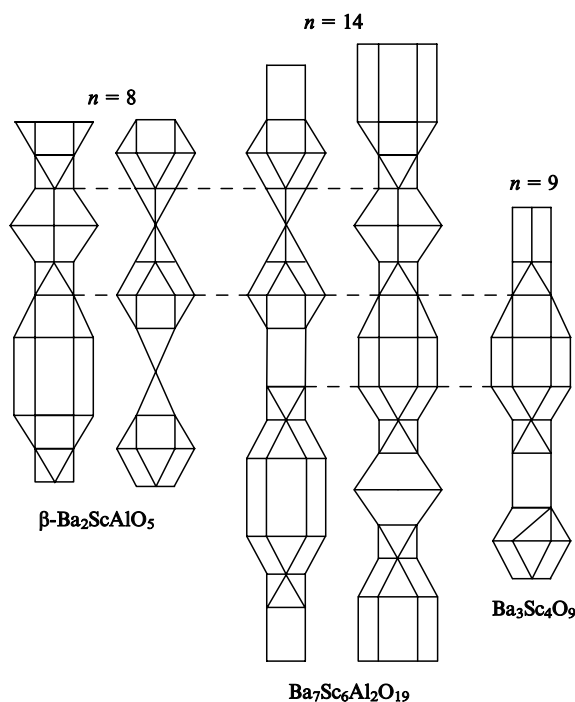


Рис. 13. Структура соединения $\text{Ba}_7\text{Sc}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ как результат сращения фрагментов $\beta\text{-Ba}_2\text{ScAlO}_5$ и $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$

существуют гексагональные перовскиты, где вдоль оси c чередуются структурно обособленные блоки, состоящие из нескольких «кубических» и «гексагональных» слоев.

Одинаковые параметры a для соединений $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$ (см.^{69–72}) и $\beta\text{-Ba}_2\text{ScAlO}_5$ (5.794 Å) создают идеальные условия для образования структур срастания. Исследования, проведенные при помощи электронной микроскопии высокого разрешения, указывают на образование двух гомологических рядов на основе этих соединений.^{73, 74} Первый ряд соединений имеет состав $\text{Ba}_{3n+8}\text{Sc}_{4n+4}\text{Al}_4\text{O}_{9n+20}$ ($n = 2, 3 \dots$) (или, что более наглядно, $n \times \text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9 + 2 \times \text{Ba}_4\text{Sc}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}$). Нетрудно видеть, что при $n = 2$ формула соединения будет $\text{Ba}_7\text{Sc}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (рис. 13), а каждый следующий член ряда образуется при внедрении дополнительного фрагмента состава $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$. Второй ряд соединений имеет формулу $\text{Ba}_{2n+3}\text{Sc}_n + 4\text{Al}_n\text{O}_{5n+9}$ ($n = 2, 3 \dots$) (или $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9 + n \times \text{Ba}_4\text{Sc}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}$), которая получается при увеличении числа блоков $\text{Ba}_4\text{Sc}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}$ в структуре $\text{Ba}_7\text{Sc}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$. Следует отметить, что члены гомологических рядов с $n > 3$ практически не наблюдались или же присутствовали в виде нерегулярно чередующихся последовательностей.

Еще одну группу гексагональных перовскитов со структурами срастания образуют ферриты бария.^{75, 76} Это семейство соединений получается при «срастании» структурных блоков $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (М-тип: $P6_3/mmc$ (kk_2kk)₂) с $\text{Ba}_2\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Y-тип: $R\bar{3}m$ (kk_2kk)₃) или $\text{M}_2^{\text{II}}\text{Fe}_4\text{O}_8$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}$) (S-тип: $Fd\bar{3}m$ структура шпинели) в различных соотношениях и последовательностях. Так называемый ряд соединений M_2Y_n образуется на разрезе $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Ba}_2\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$. Если обозначить повторяющиеся части последовательностей через М и Y, то получающиеся соединения будут иметь состав M_2Y_n , для которых наблюдались упорядоченные фазы с отношениями М:Y от 2:1 до 2:11. При помощи электронной микроскопии высокого разрешения были найдены также фазы и с более сложными отношениями фрагментов.

Выше были описаны соединения, в структуре которых чередуются блоки похожего строения и близкого состава. Так, во всех структурах на основе плотнейших упаковок

слоев AO_3 сохраняется единый принцип расположения катионов по кристаллографическим позициям. Однако существуют примеры кристаллических структур, представляющих собой результат срастания блоков, на первый взгляд, различающихся как по составу, так и по строению. Такими соединениями являются хлороксорутенаты. Их структуры построены из упорядоченно чередующихся фрагментов, один из которых имеет состав $[\text{Ba}_2\text{Cl}_2]^{2+}$, а второй является фрагментом плотнейшей упаковки слоев BaO_3 (см.^{77–79}). Структура $\text{Ba}_5\text{RuTaO}_9\text{Cl}_2$ (рис. 14) образована фрагментами плотнейшей упаковки kkk , разделенных двумя слоями $[\text{BaCl}]^+$, каждый из которых построен так же, как слой BaO_3 в соединениях $\text{Ba}_5\text{R}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$. Часть атомов бария имеет при этом координационное окружение с $\text{KЧ} < 12$, где часть атомов кислорода замещена хлором.

IV. Заключение

На примере сложных оксидов меди показана плодотворность прогнозирования состава новых фаз со свойствами ВТСП. С использованием этого принципа получены новые тройные оксиды меди, ртути и бария, которые обладают высокими температурами перехода в сверхпроводящее состояние. Это следствие того, что в данном случае слои CuO_2 оказываются наименее искаженными. Замена ртути на таллий, висмут или свинец приводит к снижению T_c за счет искажений слоя CuO_2 под влиянием неопределенной электронной пары у катионов данных элементов.

У структур когерентного срастания, содержащих блоки типа NaCl и CaF_2 совместно со слоями CuO_2 , образование кислородных вакансий приводит к изменению типа координации от октаэдра до тетрагональной пирамиды или гантели в зависимости от электронной структуры соответствующих ионов.

У соединений с чередованием структурных блоков вдоль оси третьего порядка структуры перовскита (которая является структурой-прототипом) возникает серия фаз, различающихся слойностью и симметрией плотнейших упаковок. В данном случае соразмерность фрагментов достигается за счет изменения катионного состава в А- и В-подрешетках исходных структурных блоков.

Литература

1. А.Уэллс. Структурная неорганическая химия. Т.2. Мир, Москва. 1988. С.695
2. P.Ganguli, C.N.R.Rao. *J. Solid State Chem.*, **53**, 193 (1984)
3. B.Grande, H.K.Müller-Buschbaum, M.Sweizer. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **428**, 120 (1977)
4. N.Nguyen, J.Choisnet, M.Hervieu, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **39**, 120 (1981)
5. M.Onoda, S.Shamoto, M.Sato, S.Hosoya. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 363 (1987)
6. K.Oh-ishi, M.Kikuchi, M.Syono, N.Kobayashi, T.Sasaoka, T.Matsuhira, Y.Muto, H.Yamauchi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1449 (1988)
7. H.K.Müller-Buschbaum, W.Wollschlager. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **414**, 76 (1975)
8. F.Izumi, Y.Matsui, H.Takagi, S.Uchida, Y.Tokura, H.Asano. *Physica C*, **158**, 433 (1989)
9. M.J.Rosseinsky, K.Prassides, P.Day. *Physica C*, **161**, 21 (1989)
10. Y.Tokura, H.Takagi, S.Uchida. *Nature (London)*, **337**, 345 (1989)
11. N.Kimizuka, E.Takayama, S.Horiuchi. *J. Solid State Chem.*, **42**, 322 (1982)
12. P.Bordet, J.J.Capponi, C.Chaillout, D.Chateigner, J.Chenavas, Th.Fournier, J.L.Hodeau, M.Marezio, M.Perroux, G.Thomas, A.Varela. *Physica C*, **193**, 178 (1992)
13. Y.Y.Xue, P.H.Hor, R.L.Meng, Y.K.Tao, Y.Y.Sun, F.Huang, L.Gao, C.W.Chu. *Physica C*, **165**, 357 (1990)
14. Y.Maeno, F.Lichtenberg, T.Williams, J.Karpinski, J.G.Bednorz. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L926 (1989)

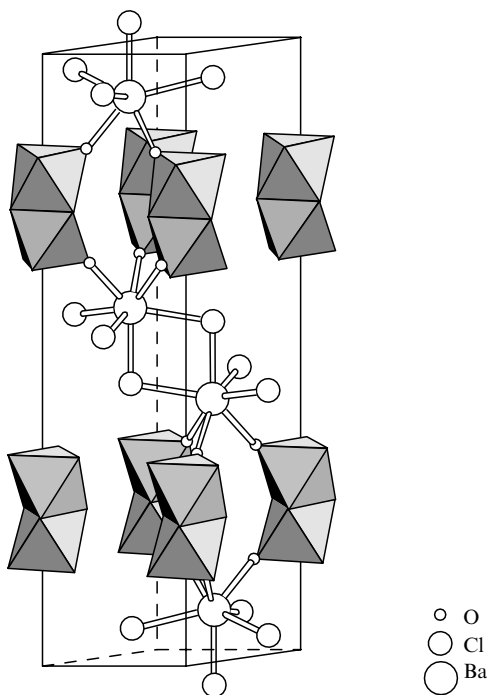


Рис. 14. Кристаллическая структура $\text{Ba}_5\text{RuTaO}_9\text{Cl}_2$

15. S.-W.Cheong, Z.Fisk, J.D.Thompson, R.B.Schwartz. *Physica C*, **159**, 407 (1989)
16. Е.М.Копнин, Е.В.Антипов, Л.М.Ковба, П.Е.Казин, В.А.Рыбачук, В.В.Мошchalkov, А.Е.Качановский. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **5**, 530 (1992)
17. J.F.Bringley, S.S.Trail, B.A.Scott. *J. Solid State Chem.*, **86** 310 (1990)
18. B.Dubois, G.Dahlenne, F.Yviire, A.Revcolevtschi. *J. Am. Ceram. Soc.*, **C6**, 69 (1986)
19. J.F.Bringley, S.S.Trail, B.A.Scott. *J. Solid State Chem.*, **88**, 590 (1990)
20. H.Sawa, K.Obara, J.Akimitsu, Y.Matsui, S.Horiuchi. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **58**, 2252 (1989)
21. S.Ikegawa, T.Wada, A.Ichinose, T.Yamashita, T. Sakurai, Y.Yaegashi, T.Kaneko, M.Kosuge, H.Yamauchi, S.Tanaka. *Phys. Rev., B, Condens. Matter*, **41**, 11673 (1990)
22. Е.М.Копнин, А.В.Миронов, Е.В.Антипов, Л.М.Ковба, Л.Г.Акселруд, И.Г.Муттик, В.В.Мошchalkov. *J. Solid State Chem.*, **100**, 30 (1992)
23. F.Izumi, H.Kito, H.Sawa, J.Akimitsu, H.Asano. *Physica C*, **160**, 235 (1989)
24. T.Wada, A.Ichinose, Y.Yaegashi, H.Yamauchi, S.Tanaka. *Phys. Rev. B*, **41**, 1984 (1990)
25. Е.М.Копнин, А.Л.Харланов, И.Брынтсе, Е.В.Антипов. *Physica C*, **219**, 47 (1994)
26. S.Adachi, O.Iuone, S.Kawashima, H.Adachi, Y.Ichikawa, K.Setsune, K.Wasa. *Physica C*, **168**, 1 (1990)
27. R.S.Liu, M.Hervieu, C.Michel, A.Maignan, C.Martin, B.Raveau, P.P.Edwards. *Physica C*, **197**, 131 (1992)
28. L.Rukang, Z.Yingjie, X.Cheng, C.Zuyao, Q.Yitai, Chen Gao. *J. Solid State Chem.*, **94**, 206 (1991)
29. T.J.Goodwin, H.B.Radousky, R.N.Shelton. *Physica C*, **204**, 212 (1992)
30. T.Wada, A.Ichinose, H.Yamauchi, S.Tanaka. *Physica C*, **171**, 344 (1990)
31. T.Wada, A.Ichinose, F.Izumi, A.Nara, H.Yamauchi, H.Asano, S.Tanaka. *Physica C*, **179**, 455 (1991)
32. S.N.Putilin, E.V.Antipov, O.Chmaissem, M.Marezio. *Nature (London)*, **362**, 326 (1993)
33. S.N.Putilin, E.V.Antipov, M.Marezio. *Physica C*, **212**, 266 (1993)
34. E.V.Antipov, S.M.Loureiro, C.Chailout, J.J.Capponi, P.Bordet, J.L.Tholence, S.N.Putilin, M.Marezio. *Physica C*, **215**, 1 (1993)
35. M.Nunez-Requeiro, J.L.Tholence, E.V.Antipov, J.J.Capponi, M.Marezio. *Science*, **262**, 97 (1993)
36. O.Chmaissem, Q.Huang, S.N.Putilin, M.Marezio, A.Santoro. *Physica C*, **212**, 259 (1993)
37. S.M.Loureiro, E.V.Antipov, J.L.Tholence, J.J.Capponi, O.Chmaissem, Q.Huang, M.Marezio. *Physica C*, **217**, 253 (1993)
38. T.Negas, R.S.Roth, H.S.Parker, W.S.Brower. *J. Solid State Chem.*, **8**, 1 (1973)
39. B.M.Collins, A.J.Jacobson, B.E.F.Fender. *J. Solid State Chem.*, **10**, 29 (1974)
40. A.J.Jacobson, B.M.Collins, B.E.F.Fender. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **30**, 816 (1974)
41. P.D.Battle, S.H.Kim, A.V.Powell. *J. Solid State Chem.*, **101**, 161 (1992)
42. F.Galasso, L.Katz. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **14**, 647 (1961)
43. J.Shannon, L.Katz. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **26**, 102 (1970)
44. C.Calvo, H.N.Ng, B.L.Chamberland. *Inorg. Chem.*, **17**, 699 (1978)
45. S.Kemmler-Sack, I.Jooss. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **439**, 232 (1978)
46. S.Kemmler-Sack, W.Wischert, U.Treiber. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **444**, 190 (1978)
47. W.Wischert, H.-J.Schittenhelm, S.Kemmler-Sack. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **439**, 250 (1978)
48. W.Wischert, H.-J.Schittenhelm, S.Kemmler-Sack. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **448**, 119 (1979)
49. S.Kemmler-Sack. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **461**, 142 (1980)
50. H.-J.Rother, A.Fadini, S.Kemmler-Sack. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **463**, 137 (1980)
51. H.-J.Rother, S.Kemmler-Sack. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **465**, 179 (1980)
52. S.Kemmler-Sack. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **457**, 157 (1979)
53. H.-J.Rother, S.Kemmler-Sack, U.Treiber, W.-R.Cyris. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **466**, 131 (1980)
54. M.Hermann, S.Kemmler-Sack. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **470**, 113 (1980)
55. S.Kemmler-Sack. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **453**, 163 (1979)
56. S.Kemmler-Sack, M.Hermann. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **480**, 171 (1981)
57. H.-J.Schittenhelm, S.Kemmler-Sack. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **465**, 183 (1980)
58. B.Mossner, S.Kemmler-Sack. *J. Less-Common. Met.*, **120**, 287 (1986)
59. М.Герман, Л.М.Ковба. *Журн. неорг. химии*, **30**, 317 (1985)
60. М.Герман, Л.М.Ковба. *Журн. неорг. химии*, **28**, 2377 (1983)
61. R.Bontchev, B.Darriet, J.Darriet, F.Weill, G.Van Tendeloo, S.Amelinckx. *Eur. J. Solid State Chem.*, **30**, 521 (1993)
62. G.Van Tendeloo, S.Amelinckx, B.Darriet, R.Bontchev, J.Darriet, F.Weill. *J. Solid State Chem.*, **102**, 336 (1994)
63. P.C.Donohue, L.Katz, R.Ward. *Inorg. Chem.*, **4**, 306 (1965)
64. R.V.Shpanchenko, L.Nistor, G.Van Tendeloo, J.Van Landuyt, S.Amelinckx, A.M.Abakumov, E.V.Antipov, L.M.Kovba. *J. Solid State Chem.*, **114**, 560 (1995)
65. Р.В.Шпанченко, Е.В.Антипов, Л.Н.Лькова, Л.М.Ковба. *Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия*, **31**, 555 (1990)
66. Hk.Müller-Buschbaum, M.Abed. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **591**, 174 (1990)
67. R.Shpanchenko, A.M.Abakumov, E.V.Antipov, L.Nistor, G.Van Tendeloo, S.Amelinckx. *J. Solid State Chem.*, in the press (1995)
68. R.V.Shpanchenko, A.M.Abakumov, E.V.Antipov, L.M.Kovba. *J. Alloys Compn.*, **206**, 185 (1994)
69. Hk.Müller-Buschbaum, M.Scheikowski. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **591**, 181 (1990)
70. G.Von Brauer, H.Kristen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **462**, 35 (1980)
71. Л.М.Ковба, М.В.Паромова. *Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия*, 621 (1970)
72. J.Kruger, Hk.Müller-Buschbaum. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **512**, 59 (1984)
73. Р.В.Шпанченко, Е.В.Антипов, М.В.Паромова, Л.М.Ковба. *Журн. неорг. химии*, **36**, 1402 (1991)
74. R.Shpanchenko, L.Nistor, G.Van Tendeloo, S.Amelinckx, E.Antipov, L.Kovba. *J. Solid State Chem.*, **113**, 193 (1994)
75. J.Van Landuyt, G.Van Tendeloo, S.Amelinckx. In *Crystalgrowth and Characterization of Polytypes*, Pergamon Press, Oxford, 1983. P.365
76. J.Van Landuyt, S.Amelinckx, J.A.Kohn, D.W.Eckart. *J. Solid State Chem.*, **9**, 103 (1974)
77. M.Neubacher, Hk.Müller-Buschbaum. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **602**, 143 (1991)
78. J.Wilkens, Hk.Müller-Buschbaum. *J.Less-Common. Met.*, **171**, 255 (1991)
79. J.Wilkens, Hk.Müller-Buschbaum. *Acta Chem. Scand.*, **45**, 812 (1991)

COMPLEX OXIDES WITH INTERGROWTH STRUCTURES

A.M.Abakumov, E.V.Antipov, L.M.Kovba, E.M.Kopnin, S.N.Putilin, R.V.Shpanchenko

Moscow State University, Chemical Department

Vorobyevy Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-0998

The regularity of formation of some complex perovskite-like oxides have been considered. The crystal structures of these compounds can be formally described as an alternation of different structural blocks along three-fold or four-fold axis of perovskite subcell. This approach have been successfully used for syntheses of a large number of new complex transition metal oxides including Hg-containing family of high-temperature superconductors with a highest values of T_c .

Bibliography — 79 references.

Received 7th April 1995