

Новая кристаллоструктурная фаза в нестехиометрическом по кислороду двойном слоистом перовските $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.72}$

Л. С. Лобановский¹⁾ И. О. Троянчук

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 2 ноября 2005 г.

Проведено исследование кристаллической структуры твердого раствора $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\delta=0.72$) со слоистой структурой перовскита методом дифракции нейтронов. Обнаружено, что в этом твердом растворе формируется новая кристаллоструктурная фаза с катион-анионным соотношением 1-1-2-5.75. При этом происходит упорядочение кислородных вакансий в плоскости редкоземельного иона в кристаллографической позиции $1c$ ($0\ 0\ \frac{1}{2}$) пространственной группы $R\bar{3}m$. Предложен также механизм формирования других кристаллоструктурных фаз, обнаруженных в двойных слоистых кобальтитах, как диффузия кислородных вакансий вдоль кристаллографических осей в плоскости редкоземельного элемента

PACS: 61.12.Ex, 61.72.Dd

Влияние упорядочения кислородных вакансий на структурные, магнитные, электрические свойства манганитов [1] и кобальтитов [2, 3] со структурой перовскита в последнее время интенсивно изучается. Это связано с потенциальной возможностью практического использования ряда эффектов, обнаруженных в этих материалах, а также наличием большого количества фазовых превращений, природа которых является предметом дискуссий. Пристальный интерес вызывает изучение кобальтсодержащих оксидов типа $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (где RE – редкоземельный ион, $0 \leq \delta < 1$). В этих соединениях, в зависимости от содержания кислорода, образуется слоистая структура перовскита с чередующимися слоями REO_x/BaO ($0 \leq x < 1$) и специфическим упорядочением кислородных вакансий. В результате упорядочения происходит удвоение элементарной ячейки структуры перовскита a_p вдоль оси c [4, 5].

В соединениях $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5.00}$ было обнаружено формирование противоположно направленных квадратных пирамид CoO_5 вместо октаэдров CoO_6 , характерных для стехиометрических перовскитов $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6.00}$ [4]. В результате пентаэдрическое окружение ионов кобальта оказалось способным влиять на спиновые состояния этого иона, что усложняет интерпретацию магнитной структуры этих соединений. Несколько иное упорядочение кислородных вакансий наблюдается в $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ [3, 5]. Вакансии в этих соединениях формируют каналы в плоскости редкоземельного элемента, приводя, таким образом, к чередованию цепочек пи-

рамид CoO_5 и октаэдров CoO_6 . При этом происходит удвоение элементарной ячейки вдоль оси b .

Недавно было обнаружено формирование нового типа упорядочения кислородных вакансий в соединении $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.75}$ [6]. Это соединение, синтезированное на воздухе, характеризовалось тетрагональной симметрией элементарной ячейки (пр. гр. $P4/mmm$) с удвоенными параметрами структуры перовскита ($\sim 2a_p \times 2a_p \times 2a_p$). В такой элементарной ячейке вакансии образовывались в позиции $1b$ ($0\ 0\ \frac{1}{2}$).

Таким образом, существует ярко выраженная связь между содержанием кислорода и типом упорядочения кислородных вакансий в слоистых перовскитах $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Поскольку упорядочение кислородных вакансий, обнаруженное в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.75}$ не наблюдалось в соединениях с другим редкоземельным ионом, представляется интересным изучение возможности получения такого рода упорядочения кислородных вакансий на слоистых кобальтсодержащих оксидах с другим типом редкоземельного иона и изучение физических свойств этих соединений. Неясным остается также механизм перехода из одной кристаллоструктурной фазы в другую при изменении содержания кислорода в этих соединениях.

При получении образца $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ учитывалось, что при синтезе на воздухе соединений $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ возникает трудность в получении составов с содержанием кислорода, близким к стехиометрическому [5]. Дефицит кислорода тем больше, чем меньше ионный радиус редкоземельного элемента. Поэтому образец $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.72}$ был синтезирован из оксидов и карбонатов соответствующих элементов в два этапа. Сначала образец обжигался при температуре 1000°C с последующим медленным охлаждением

¹⁾e-mail: Lobanov@ifftp.bas-net.by

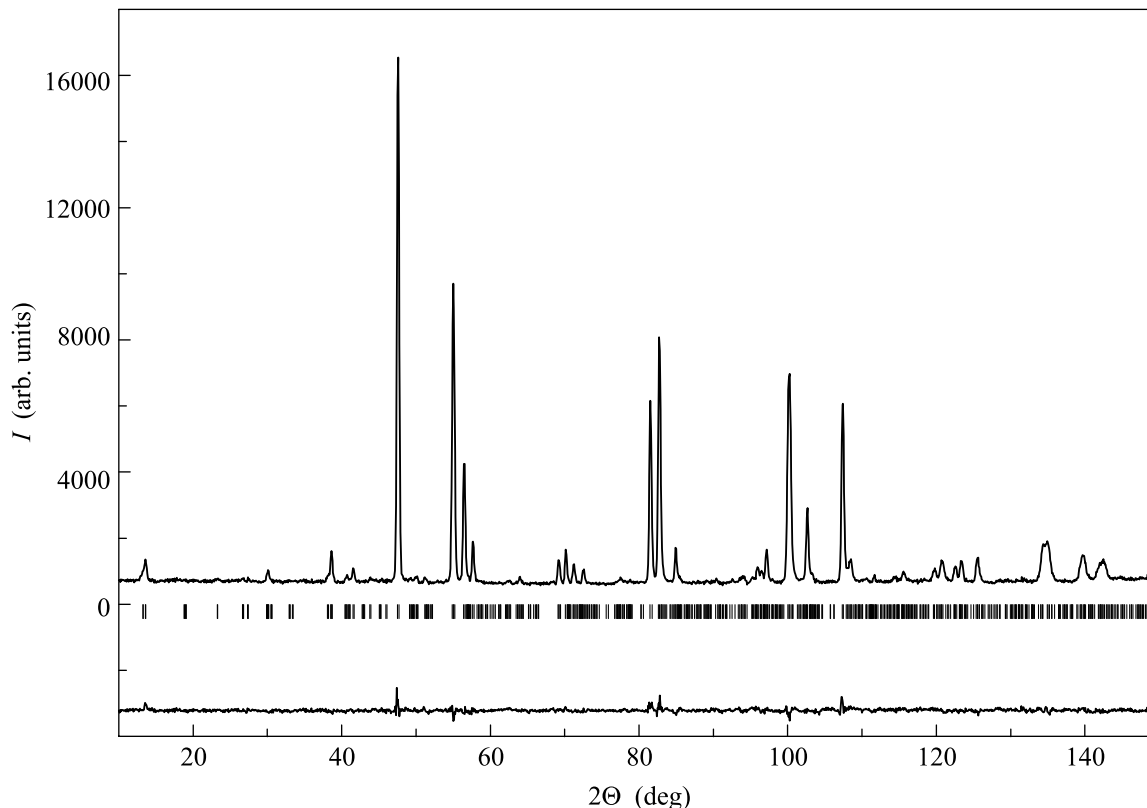


Рис.1. Нейтронограмма соединения $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.72}$, обработанная с помощью программы FullProf в пространственной группе $Pm\bar{3}m$. Указаны также брегговские положения структурных рефлексов и разностная кривая между экспериментальными и теоретическими данными

ем и помолом после обжига. Синтез проводился при температуре 1100°C . Медленная скорость охлаждения (менее $20^\circ\text{C}/\text{ч}$) от температуры синтеза и выдержка при 250°C в течение 24 ч способствовали насыщению соединения кислородом. Рентгенофазовый анализ, проведенный на дифрактометре ДРОН-3М в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении, показал наличие фазы перовскита со слабыми орторомбическими искажениями элементарной ячейки.

Дальнейшее уточнение параметров элементарной ячейки, а также точное определение содержания кислорода в образце вычислялись полнопрофильным анализом данных порошковой нейтронограммы по методу Ритвелда (рис.1) с помощью программы FullProf [7]. Нейтронограмма была получена при температуре 250 К на высокоразрешающем нейтронном порошковом дифрактометре Е9 с германиевым монохроматором. Анализ нейтронограммы проводился в тетрагональной и ромбической сингониях. Ожидалось, что внедрение ионов неодима с меньшим ионным радиусом исказит элементарную ячейку с тетрагональной (характерной пространственной группе $P4/m\bar{3}m$, аналогичной фазе

$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.75}$) до орторомбической (пространственная группа $Pm\bar{3}m$).

При попытке идентифицировать полученную нами нейтронограмму в модели, предполагающей упорядочение кислородных вакансий, характерное для фазы $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ [3, 8], с параметрами элементарной ячейки $\sim a_p \times 2a_p \times 2a_p$, наблюдалось наличие дополнительных рефлексов в широком интервале углов, а также несоответствие некоторых расчетных и экспериментальных интенсивностей брегговских рефлексов. Также плохое соответствие между теоретическими и экспериментальными данными наблюдалось для тетрагональной симметрии элементарной ячейки с удвоенными параметрами структуры перовскита (в пространственной группе, характерной $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.75}$). Нами было установлено, что наилучшее соответствие между экспериментальной и теоретической кривыми наблюдается в ромбической сингонии с параметрами $\sim 2a_p \times 2a_p \times 2a_p$. Формирование орторомбически искаженной элементарной ячейки ярко заметно по расщеплению рефлексов ($2k\ 0\ 0$) (k – целое число) удвоенной структуры перовскита (рис.2а). Указанное расщепление не идентифициру-

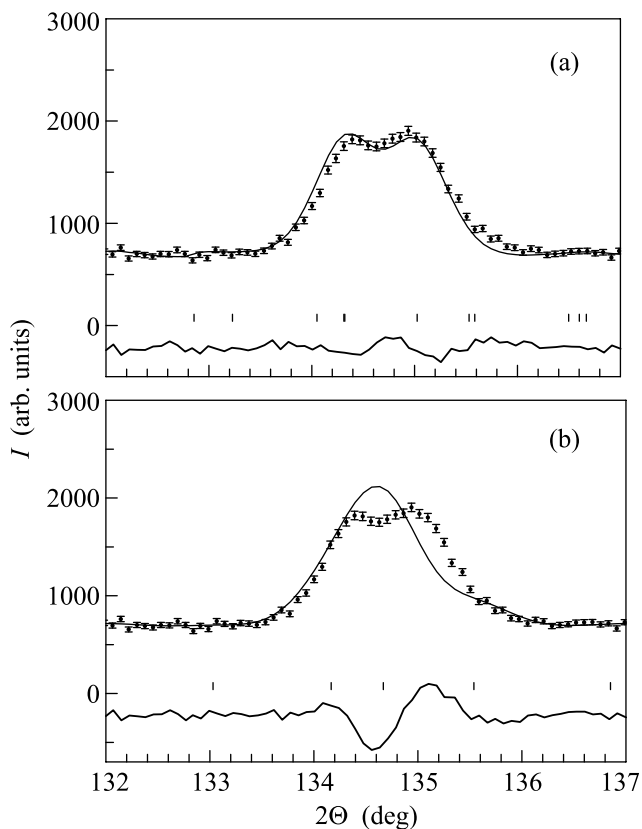


Рис.2. Профиль структурного рефлекса (8 0 0), рассчитанный в пространственной группе $Pmmm$ (a) и $P4/mmm$ (b)

ется при рассмотрении в тетрагональной симметрии элементарной ячейки (рис.2b). Нами не обнаружено дополнительных рефлексов, указывающих на наличие других фаз (рис.1.).

Уточнение позиций атомов, а также анализ заселенности позиций в выбранной нами пространственной группе $Pmmm$ указали на предпочтительное формирование кислородных вакансий в плоскости, содержащей редкоземельные ионы в позициях $1c$ с координатами $(0\ 0\ \frac{1}{2})$ (рис.3). При этом ионы кобальта, находящиеся в пентаэдрическом кислородном окружении, слегка смещались в сторону образованной вакансии. Уточненные параметры элементарной ячейки и координаты атомов представлены в таблице.

Содержание кислорода, полученное в результате обработки нейтронограммы в выбранной нами модели, составляло $\delta = 5.72 \pm 0.02$. Как показывают результаты расчета, при уменьшении содержания кислорода от величины 5.75 дополнительные вакансии образуются в позициях $1d$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ и $1g$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ скорее, чем в позиции $1h$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Таким образом, на основании полученных результатов можно предложить

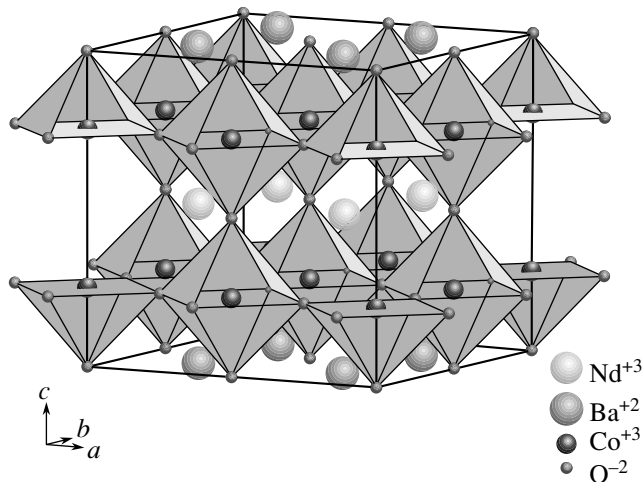


Рис.3. Кристаллическая структура соединения $NdBaCo_2O_{5.75}$. Показано пентаэдрическое и октаэдрическое окружение ионов кобальта, образованное ионами кислорода

Элементарная ячейка соединения $NdBaCo_2O_{5.72}$, рассчитанная в пространственной группе $Pmmm$ с параметрами $a = 7.7804 \text{ \AA}$, $b = 7.8001 \text{ \AA}$, $c = 7.6052 \text{ \AA}$ и факторами достоверности $R_p = 4.79$, $\chi^2 = 1.29$

Атомы	Pos.	X	Y	Z	Occ.
Nd	4z	0.2569(8)	0.7527(11)	0.5	1.0
Ba	4y	0.2525(11)	0.7512(17)	0.0	1.0
Co ₁	2q	0.0	0.0	0.7489(39)	1.0
Co ₂	2s	0.5	0.0	0.7509(39)	1.0
Co ₃	2r	0.0	0.5	0.7480(40)	1.0
Co ₄	2t	0.5	0.5	0.7544(37)	1.0
O ₁	1a	0.0	0.0	0.0	1.0
O ₂	1b	0.5	0.0	0.0	1.0
O ₃	1c	0.0	0.0	0.5	0.06
O ₄	1d	0.5	0.0	0.5	0.93
O ₅	1e	0.0	0.5	0.0	1.0
O ₆	1f	0.5	0.5	0.0	1.0
O ₇	1g	0.0	0.5	0.5	0.89
O ₈	1h	0.5	0.5	0.5	1.0
O ₉	4u	0.0	0.7558 (23)	0.7128(8)	1.0
O ₁₀	4v	0.5	0.7580(19)	0.7404(6)	1.0
O ₁₁	4w	0.2417(21)	0.0	0.7177(11)	1.0
O ₁₂	4x	0.2425(21)	0.5	0.7090(11)	1.0

механизм формирования кристаллоструктурной фазы $NdBaCo_2O_{5.50}$ ($REBaCo_2O_{5.50}$) как процесс диффузии ионов кислорода вдоль кристаллографических осей $[1\ 0\ 0]$ из "исходной" фазы $NdBaCo_2O_{5.75}$. При этом ион кислорода в кристаллографической позиции $1h$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ исходной фазы сохраняется относительно устойчивым, что позволяет в первую очередь формироваться тоннелям из кислородных вакансий, харак-

терных фазе $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.50}$, а затем, при дальнейшем уменьшении содержания кислорода происходит диффузия из позиций $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, образуя фазу, характерную для соединений $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5.00}$ и состоящую из кислородных пентаэдров CoO_5 .

Таким образом, можно заключить, что в соединении $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.72}$ формируется новая кристаллографическая фаза с упорядочением кислородных вакансий в плоскости редкоземельного иона в позиции $1c (0, 0, \frac{1}{2})$ и катион-анионным соотношением 1-1-2-5.75. При таком упорядочении элементарная ячейка структуры перовскита удваивается вдоль направлений $[1, 0, 0]$. Уменьшение содержания кислорода в этой кристаллоструктурной фазе ведет к появлению кислородных вакансий в позициях $1d (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ и $1g (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, и формированию туннелей из кислородных вакансий, характерных для фазы $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5.50}$.

1. S. V. Trukhanov, I. O. Troyanchuk, and M. Hervieu, *Phys. Rev.* **B66**, 184424 (2002).
2. A. Maignan, C. Martin, and D. Pelloquin, *J. Sol. St. Chem.* **142**, 247 (1999).
3. Q. Zhang and W. Zhang, *Phys. Rev.* **B67**, 094436 (2003).
4. E. Suard, F. Fauth, and V. Caignaert, *Phys. Rev. B* **61**, 18, R11871 (2000).
5. S. Roy, I. S. Dubenko, and M. Khan, *Phys. Rev. B* **71**, 024419 (2005).
6. C. Frontera, J. L. Garcia-Muñoz, and A. E. Carrillo, *Phys. Rev. B* **70**, 184428 (2004).
7. J. Rodriguez-Carvajal Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr., Toulouse, France, 1990, p. 127.
8. M. Soda, Y. Yasui, and M. Ito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2857 (2004).