

УДК 546:548.736

О.І. Романів, Л.Г. Аксельруд, В.М. Давидов, Р.Є. Гладішевський

ВПЛИВ ЧАСТКОВОГО ЗАМІЩЕННЯ Sr(Ca) НА Y, Pb АБО Bi НА СТІЙКІСТЬ ТА КРИСТАЛІЧНУ СТРУКТУРУ СПОЛУКИ $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

Сполуку $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ синтезовано твердотільною реакцією при 920°C впродовж 24 год в атмосфері повітря. Вона кристалізується з композитною неспіввимірною структурою (надгрупа $P:F222:-1-11$, $a=11.3745(7)$, $b=12.9798(9)$, $c_1=2.7493(4)$, $c_2=3.9132(3)$ Å, $q=0.7026$), яку можна для зручності описати співвимірною надструктурою (просторова група C_{3cm} , $a=11.377(1)$, $b=12.983(1)$, $c=27.395(2)$ Å). Часткове заміщення (Sr, Ca) на Y, Pb або Bi (5 % мас.) по-різному модифікує зигзагоподібні (Cu_2O_3) та прямі (CuO_2) ланцюжки квадратів CuO_4 . У випадку заміщення на Y період трансляції вздовж напрямку укладки шарів (параметр b) зменшується. Синтез із невеликими кількостями PbO або Bi_2O_3 значно знижує температуру розкладу фази $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

Серед купратів значний інтерес викликають сполуки з шаруватими структурами. До цієї групи належать високотемпературні надпровідники, структури яких побудовані укладкою чотирьох видів атомних шарів [1]. В усіх шарах катіони утворюють квадратні сітки. Один з чотирьох видів шарів побудований виключно з атомів металу, тоді як решта містять також атоми оксигену, що розміщуються в центрах квадратів із атомів металу або в центрах сторін квадратів. Вважається, що надпровідність має місце в шарах із малих квадратів CuO_4 , з'єднаних між собою вершинами (склад шару CuO_2 ; рис. 1, а). Наприклад, у псевдо-тетрагональній структурі одного з найперспективніших для застосування надпровідників з високою критичною температурою

Bi-2212 (ідеальний склад $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, $T_c=90$ К) послідовність укладки шарів така: $-\text{BiO}-\text{SrO}-\text{CuO}_2-\text{Ca}-\text{CuO}_2-\text{SrO}-\text{BiO}-$. Присутність в структурі додаткових атомів оксигену ($\delta \leq 0.22$), які знаходяться в шарах BiO, є необхідною для існування цієї надпровідної фази [2]. Зміна парціального тиску кисню при синтезі приводить до модифікації вмісту оксигену в фазі і тим самим до зміни її надпровідних властивостей. Такого ж результату можна досягти частковим заміщенням Bi^{3+} на Pb^{2+} [3] або Ca^{2+} на Y^{3+} [4]. Крім того, відомо [1], що для фази $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, як і для спорідненої $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, в положеннях Ca завжди присутня невелика кількість Bi (до 10 % ат.). До родини високотемпературних надпровідників належить також сполука CaCuO_2 [5], в тетрагональній структурі якої шари CuO_2 чергуються із шарами Ca.

Існують також шаруваті купрати, в яких квадрати CuO_4 з'єднані між собою як вершинами, так і сторонами. Це так звані ladder compounds (сполуки багатоланкової схеми), які описуються формулою $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$ ($n = 3, 5, 7, \dots$) [6]. В шарах $\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$ зигзагоподібні ланцюжки квадратів CuO_4 із спільними сторонами (склад шару Cu_2O_3) зв'язані з m шарами прямими ланцюжками квадратів CuO_4 із спільними вершинами (рис. 1, б), що приводить до альтернативної загальної формули: $(m+1)\text{Sr} + \text{Cu}_2\text{O}_3 + m\text{CuO}_2 \rightarrow \text{Sr}_{m+1}\text{Cu}_{m+2}\text{O}_{2m+3}$ ($m = 0, 1, 2, \dots$). Структури цих сполук описуються ромбічною симетрією. Слід зауважити, що даний тип сполук можна синтезувати тільки при високому тиску.

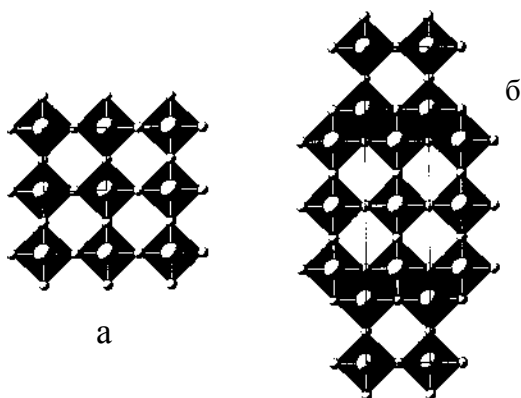


Рис. 1. Укладка квадратів CuO_4 в структурах високотемпературних надпровідників (а), в структурі сполуки $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ (б) (атоми Cu — великі кулі, атоми O — малі кулі).

© О.І. Романів, Л.Г. Аксельруд, В.М. Давидов, Р.Є. Гладішевський, 2006

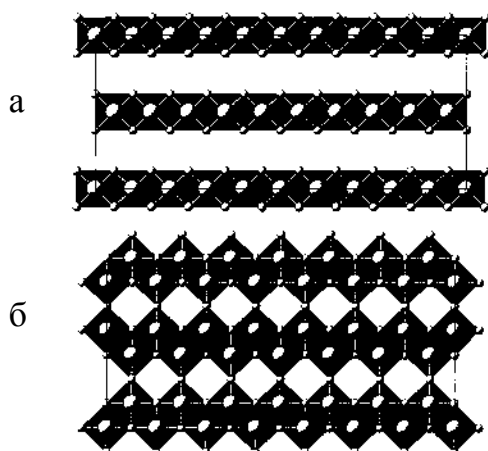


Рис. 2. Нескінченні прямі ланцюжки (а) і нескінченні зигзагоподібні ланцюжки (б) з квадратів CuO_4 у структурі сполуки $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (атоми Cu — великі кулі, атоми O — малі кулі).

Останнім часом особливий інтерес привертають композитні купрати (spin-ladder compounds), які можна описати формулою $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_m[\text{CuO}_2]_n$, де M — в основному Sr та/або Ca [7]. Їхні структури містять шари Cu_2O_3 , подібні до описаних вище для сполук $\text{Sr}_{m+1}\text{Cu}_{m+2}\text{O}_{2m+3}$ з $m=0$, що чергуються з шарами CuO_2 , які побудовані з одинарних прямих ланцюжків із квадратів CuO_4 . Квадрати у цих ланцюжках мають спільні сторони. Таким чином, різниця між двома видами шарів атомів Cu та O у купратах $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_m[\text{CuO}_2]_n$ полягає в способі з'єднання квадратів CuO_4 . В одному випадку квадрати утворюють, за рахунок спільних сторін, ізольовані нескінченні прямі ланцюжки (рис. 2, а), тоді як у другому — вони формують, також за рахунок спільних сторін, нескінченні зигзагоподібні ланцюжки, які в свою чергу з'єднуються між собою вершинами квадратів (рис. 2, б). Склад першого виду шарів описується формулою CuO_2 , а другого — Cu_2O_3 ; вони мають прямокутну плоску групу симетрії $c2mm$. Два види шарів чергуються вздовж напрямку укладки та розділені третім видом шару, що складається з рядів атомів Sr та/або Ca (рис. 3). Обидва види ланцюжків квадратів CuO_4 , а також ряди атомів

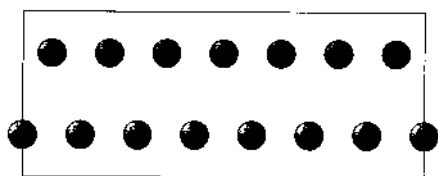


Рис. 3. Ряди атомів (Sr, Ca) в структурі сполуки $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

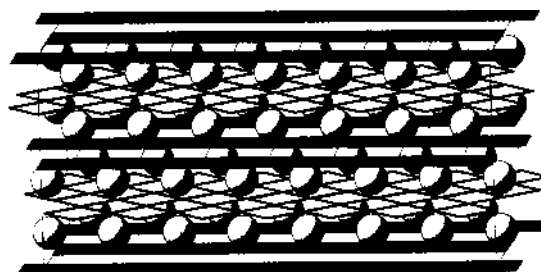


Рис. 4. Укладка шарів у структурі сполуки $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (шари з атомів Cu та O представлено квадратами, атоми (Sr, Ca) — кулями).

Sr та/або Ca простягаються вздовж одного напрямку. Один із представників серії $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_m[\text{CuO}_2]_n$ — сполука $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($m=7, n=10$) [8]. Її структура, що описується ромбічною просторовою групою $Ccct$ з $a \approx 11.4$, $b \approx 12.9$ і $c \approx 27.4$ Å, представлена на рис. 4. Ланцюжки простягаються вздовж кристалографічного напрямку $[001]$, тоді як нашарування здійснюється вздовж $[010]$. Шари CuO_2 мають $y \approx 0$ та $1/2$, (Sr, Ca) — $y \approx 1/8, 3/8, 5/8$ та $7/8$, а Cu_2O_3 — $y \approx 1/4$ та $3/4$.

Структуру сполуки $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ можна також розглядати і як композитну неспіввимірну [9], що складається з двох підґраток. Їхні структури можна описати ромбічною центросиметричною просторовою групою $Fmmm$ або її нецентросиметричними варіантами $Fmm2$ і $F222$ [10]. Обидві підкомірки мають однакові значення параметрів a та b ($a \approx 11.4$, $b \approx 12.9$ Å), тоді як параметри c є різними ($c_1 \approx 2.8$ і $c_2 \approx 3.9$ Å відповідно).

У даній роботі представлено результати дослідження впливу часткового заміщення (Sr, Ca) на Y , Pb або Bi на стійкість і кристалічну структуру сполуки $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Ця сполука є побічним продуктом при синтезі високотемпературних надпровідників $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($T_c = 90$ К) та $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($T_c = 110$ К) і характеризується значною областю гомогенності щодо співвідношення Sr та Ca . При складі $(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6})\text{Cu}_{24}\text{O}_{41.84}$ вона також проявляє надпровідні властивості з критичною температурою $T_c = 12$ К, однак лише при високому тиску (3 ГПа) [11]. Як відомо з літератури, структурні дослідження цієї сполуки проводились, як правило, методом монокристалу; монокристали вирощували з стехіометричних розплавів або розплавів, збагачених CuO . Автори роботи [12] повідомляли про синтез сполуки $(\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($0 \leq x \leq 9$) твердотільною реакцією при 960°C в атмосфері кисню впродовж 24 год з одним проміжним перетиранням зразка. Для отримання по-

лікристалічних зразків цієї сполуки з $x=13.6$ застосовували синтез при тиску 0.2 ГПа ($p(\text{O}_2)=0.04$ ГПа) [11]. У роботі [13] зазначалося, що заміщення $(\text{Sr}, \text{Ca})^{2+}$ навіть невеликою кількістю La^{3+} приводить до суттєвої зміни електронних властивостей.

У цій роботі зразки складу $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)_{1-x}\text{M}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_z$, де $\text{M} = \text{Y}, \text{Pb}$ або Bi , $x=0.53$ (5 % мас. Y); $x = 0.24$ та 0.49 (5 та 10 % мас. Pb); $x=0.23$ та 0.48 (5 та 10 % мас. Bi) виготовляли з відповідних кількостей SrCO_3 (чистота — 99.5 % мас.), CaCO_3 (99 % мас.), CuO (99.7 % мас.), Y_2O_3 (99.5 % мас.), PbO (99.9 % мас.) та Bi_2O_3 (99.9 % мас.). Був також виготовлений зразок складу $(\text{Sr}_{6.75}\text{Ca}_{5.06}\text{Cu}_{2.19})\text{Cu}_{24}\text{O}_z$. Суміші перетирали в агатовій ступці впродовж 10 хв після додавання кожного наступного компоненту. З метою розкладу карбонатів отриману суміш нагрівали у корундових тиглях при температурі 920 °С на повітрі впродовж 24 год у муфельній печі Vulcan A-550 з автоматичним регулюванням температури ± 1.5 °С. Середня швидкість нагрівання становила 25 °/хв. Ступінь термолізу карбонатів, який контролювали шляхом зважування шихти до та після нагрівання, становив більше 99 % мас. Після охолодження до кімнатної температури суміш оксидів перетирали та пресували у таблетки діаметром 0.7—1.0 см і товщиною 0.7 см під тиском 0.025 ГПа (маса таблетки становила ~1.5 г). Завершальною стадією синтезу було спікання на повітрі при температурі 920, 940, 960 або 980 °С впродовж доби.

Рентгенівський фазовий аналіз проводили на основі дифрактограм, одержаних на дифрактометрі ДРОН-2,0 (FeK_α -проміння). Зйомка здійснювалась за схемою Бреґга-Брентано. Еталонами для порівняння були порошкограми вихідних окси-

дів, а також теоретично розраховані рентгенограми (програма PowderCell-2,3 [14]) відомих бінарних і багатокомпонентних сполук. Для уточнення параметрів елементарної комірки було використано програму LATCON [15].

З метою повного визначення кристалічної структури методом порошку використано масиви дифракційних даних, одержаних на автоматичних дифрактометрах HZG-4a (проміння CuK_α , крок $0.05^\circ 2\theta$ в інтервалі $5\text{—}140^\circ 2\theta$, час вимірювання в кожній точці 18 с) та Bruker-D8 (проміння CuK_α , графітовий монохроматор, крок $0.01443^\circ 2\theta$ в інтервалі $4\text{—}130^\circ 2\theta$, час вимірювання в кожній точці 8 с) з наступним уточненням структурних параметрів методом Рітвельда за допомогою програм DBWS-9807 [16] та WinCSD [17]. Вихідні моделі для структурних уточнень у три- та чотиривимірному просторі були взяті з робіт [9, 18, 19]. Кількість уточнюваних координатних і теплових параметрів атомів у структурі $\text{M}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ з просторовою групою C_{3cm} була 39, тоді як у випадку чотиривимірного простору — лише 11. Для опису профілю піків в обидвох випадках використано функцію псевдо-Войта.

Диференціальний термічний та термогравіметричний аналізи проводили з використанням приладу TAG 24 SETARAM. Зразки нагрівали зі швидкістю 2 °/хв у потоці суміші газів 80 % Ar—20 % O_2 . В якості еталона використовували порошок Al_2O_3 . Точність визначення втрати маси при термогравіметрії становила 10^{-7} г.

У табл. 1 наведено результати структурного уточнення в тривимірному просторі на основі дифракційних даних для полікристалічного зразка $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_z$, виготовленого при температурі 920 °С в атмосфері повітря. Зразок виявився практично однофазним; вміст додаткової фа-

Т а б л и ц я 1

Результати уточнення структури $\text{M}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (просторова група C_{3cm} , послідовність зайнятих правильних систем точок $m^{13}l^4k^3j^2i^2gfc$) у зразках, синтезованих при 920 °С (метод порошку, дифрактометр HZG-4a)

Параметри	Sr_8Ca_6 (99.0)	$\text{Sr}_{7.70}\text{Ca}_{5.77}\text{Y}_{0.53}$ (99.1)	$\text{Sr}_{7.86}\text{Ca}_{5.90}\text{Pb}_{0.24}$ (97.8)	$\text{Sr}_{7.87}\text{Ca}_{5.90}\text{Bi}_{0.23}$ (97.1)
	% мас.			
a , Å	11.377(1)	11.363(1)	11.382(1)	11.377(1)
b , Å	12.983(1)	12.947(2)	12.979(1)	12.976(1)
c , Å	27.395(2)	27.419(3)	27.369(1)	27.373(2)
R_B , %	6.88	6.71	11.16	9.38
R_p , %	2.13	2.69	2.85	2.49
R_{wp} , %	2.92	3.74	4.56	3.62
S	1.62	1.84	2.85	2.08

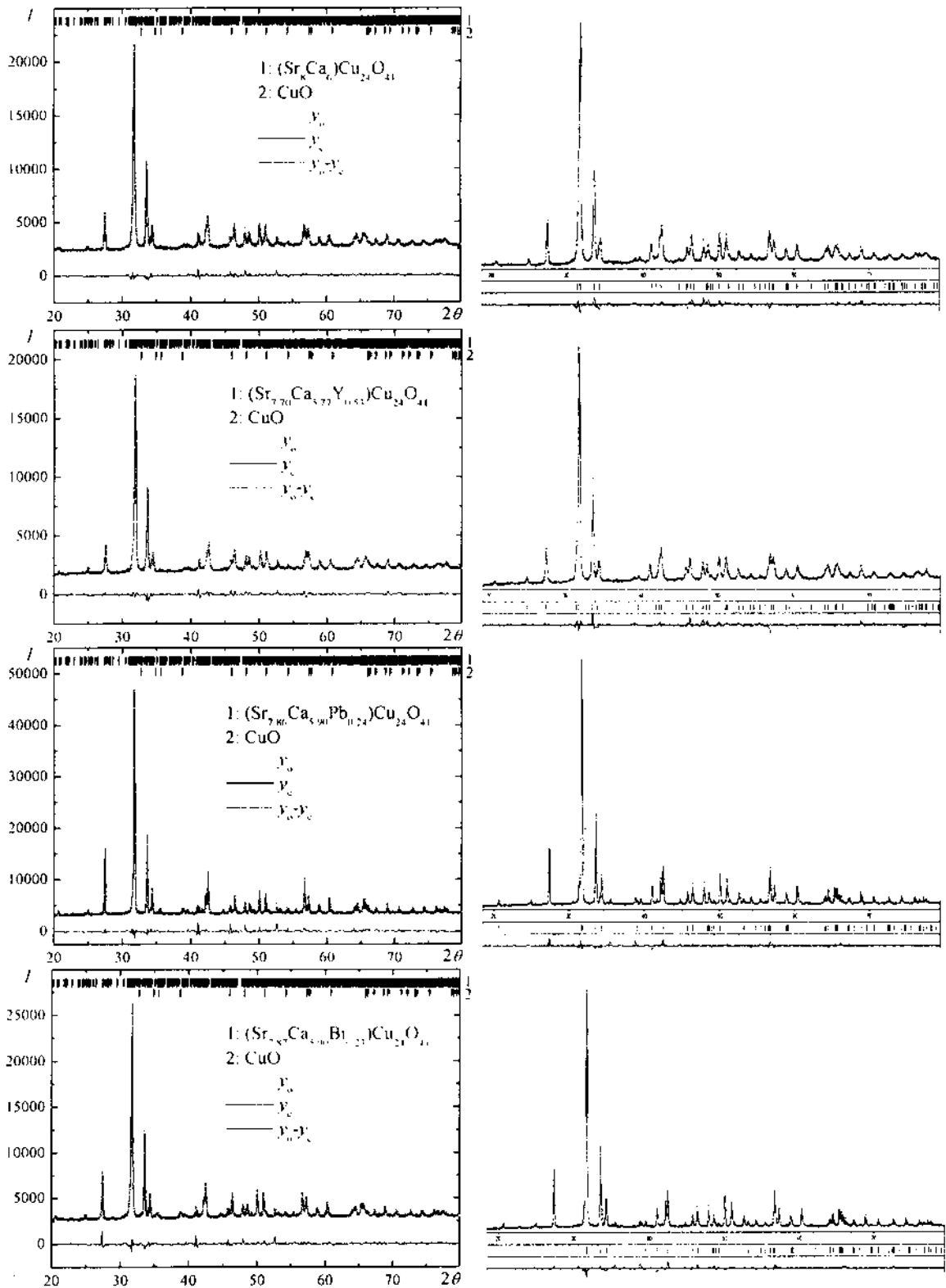


Рис. 5. Дифрактограми зразків $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $(\text{Sr}_{7.70}\text{Ca}_{5.77}\text{Y}_{0.53})\text{Cu}_{24}\text{O}_z$, $(\text{Sr}_{7.86}\text{Ca}_{5.90}\text{Pb}_{0.24})\text{Cu}_{24}\text{O}_z$ і $(\text{Sr}_{7.87}\text{Ca}_{5.90}\text{Bi}_{0.23})\text{Cu}_{24}\text{O}_z$ (зліва — за результатами уточнення у тривимірному, справа — у чотири-вимірному просторі); дифрактометр HZG-4a, CuK_α -проміння.

Т а б л и ц я 2

Результати уточнення структури індивідуальних фаз у зразку $(\text{Sr}_{6.75}\text{Ca}_{5.06}\text{Cu}_{2.19})\text{Cu}_{24}\text{O}_z$, синтезованому при 920 °С (метод порошку, дифрактометр Bruker-D8)

Параметри	$(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (82.8(3)), <i>Cscm</i>	CuO (17.2(3)), <i>C2/c</i>
	% мас.	
<i>a</i> , Å	11.3778(4)	4.6981(4)
<i>b</i> , Å	12.9830(5)	3.4136(3)
<i>c</i> , Å	27.3932(10)	5.1304(4)
β , °	—	99.693(5)
<i>R</i> _v , %	7.88	3.32
<i>R</i> _p , %		3.27
<i>R</i> _{wp} , %		5.45
<i>S</i>		3.18

зи — CuO з моноклінною структурою (просторова група *C2/c*) не перевищив 1 % мас. Визначені параметри елементарної комірки для основної, ромбічної фази добре узгоджуються з даними монокристалного дослідження [8]. Як показано у табл. 1, зразок складу $(\text{Sr}_{7.70}\text{Ca}_{5.77}\text{Y}_{0.53})\text{Cu}_{24}\text{O}_z$ також практично однофазний; аналогічно до попереднього випадку виявлено ~1 % мас. CuO . Порівняння параметрів елементарної комірки ромбічної фази у цьому зразку з параметрами для незаміщеної фази вказує на помітне зменшення параметру *b*. Тому можна стверджувати, що атоми Y включаються у структуру, частково заміщаючи атоми Sr та/або Ca в їхніх положеннях, і таке заміщення приводить до ущільнення шарів вздовж напрямку укладки. Це добре узгоджується з геометричними міркуваннями, оскільки йон Y^{3+} має менший радіус (1.04 Å), ніж йони Sr^{2+} чи Ca^{2+} (1.32 та 1.14 Å відповідно) [20]. При синтезі з невеликими кількостями Bi_2O_3 такий ефект проявляється меншою мірою (див. табл. 1), оскільки у статистичній суміші $(\text{Sr}_{0.57}\text{Ca}_{0.43})^{2+}$ (1.24 Å) та Bi^{3+} (1.17 Å) значення йонних радіусів близькі. Зразок складу $(\text{Sr}_{7.87}\text{Ca}_{5.90}\text{Bi}_{0.23})\text{Cu}_{24}\text{O}_z$ містить лише одну додаткову фазу — ~3 % мас. CuO , що свідчить про входження атомів Bi у структуру основної фази. Аналіз дифрактограми зразка складу $(\text{Sr}_{7.86}\text{Ca}_{5.90}\text{Pb}_{0.24})\text{Cu}_{24}\text{O}_z$ виявив присутність, крім основної фази $\text{M}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, також CuO та слідів $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{PbO}_4$ із ромбічною структурою (просторова група *Pbam*). Значення параметру *b* для фази $\text{M}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ вказує, що Pb знаходиться переважно в ступені окиснення 2+ ($r(\text{Pb}^{2+})=1.33$, $r(\text{Pb}^{4+})=0.92$ Å). Що стосується параметрів *a* та

c елементарних комірок, то при частковому заміщенні (Sr, Ca) на Y параметр *a* дещо зменшується, тоді як параметр *c* збільшується. У випадку Bi та Pb спостерігається зворотна закономірність. Дифрактограми досліджуваних зразків представлено на рис. 5. Слід зауважити, що збільшення температури синтезу від 920 до 980 °С привело до результатів, аналогічних описаним вище. При температурі 1000 °С спостерігалось топлення зразків.

В результаті структурного уточнення зразка складу $(\text{Sr}_{6.75}\text{Ca}_{5.06}\text{Cu}_{2.19})\text{Cu}_{24}\text{O}_z$ встановлено, що атоми Cu не утворюють статистичної суміші з атомами Sr та Ca в інтервалі температур синтезу 920—980 °С. Як видно з табл. 2, зразок, отриманий при 920 °С, виявився двофазним і містить $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ та CuO у співвідношенні, яке відповідає вихідному складу.

Збільшення вмісту Bi чи Pb до 10 % мас. у зразках, синтезованих при 920 °С, не привело до зміни параметрів елементарної комірки для купрату $\text{M}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Однак рентгенофазовий аналіз вказав на збільшення вмісту додаткових фаз. У випадку Pb значно підвищився вміст плумбату $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{PbO}_4$ та оксиду CuO , тоді як у випадку Bi на дифрактограмах появилися відбиття, які, на жаль, не вдалося приписати відомим сполукам із бісмутом.

Нижче та на рис. 6, 7 наведено результати диференціального термічного та термогравіметричного аналізів:

M:	Sr_8Ca_6	$\text{Sr}_{7.87}\text{Ca}_{5.90}\text{Bi}_{0.23}$	$\text{Sr}_{7.86}\text{Ca}_{5.90}\text{Pb}_{0.24}$
<i>T</i> _{onset} , °C:	973	965	954

Температура розкладу сполуки $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при нагріванні становить 973 °С (рис. 6). Як видно з даних, наведених вище, для зразка

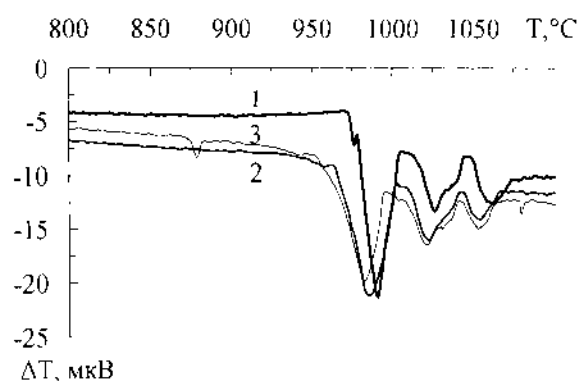


Рис. 6. Криві диференціального термічного аналізу: 1 — $(\text{Sr}_8\text{Ca}_6)\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$; 2 — $(\text{Sr}_{7.87}\text{Ca}_{5.90}\text{Bi}_{0.23})\text{Cu}_{24}\text{O}_z$; 3 — $(\text{Sr}_{7.86}\text{Ca}_{5.90}\text{Pb}_{0.24})\text{Cu}_{24}\text{O}_z$

Т а б л и ц я 3

Параметри підкомірок для композитної структури $M_{14}Cu_{24}O_{41}$, надгрупа $P:F222:-1-11$ (зразки синтезовані при $920^\circ C$, метод порошку, дифрактометр HZG-4a)

M	a	b	c_1	c_2	V_1	V_2	q
	Å				Å ³		
(Sr_8Ca_6)	11.3745(7)	12.9798(9)	2.7493(4)	3.9132(3)	405.90(9)	577.74(9)	0.7026
$(Sr_{7.70}Ca_{5.77}Y_{0.53})$	11.359 (1)	12.943 (1)	2.7509(5)	3.9153(4)	404.4 (1)	575.6 (1)	0.7026
$(Sr_{7.86}Ca_{5.90}Pb_{0.24})$	11.3815(3)	12.9788(3)	2.7537(2)	3.9101(1)	406.77(4)	577.59(4)	0.7043
$(Sr_{7.87}Ca_{5.90}Bi_{0.23})$	11.3818(3)	12.9787(3)	2.7538(2)	3.9101(1)	407.02(4)	577.61(4)	0.7043

$(Sr_{7.87}Ca_{5.90}Bi_{0.23})Cu_{24}O_z$ температура розкладу складного купрату понизилась на $8^\circ C$. Таким чином, можна стверджувати, що додавання навіть незначних кількостей Bi_2O_3 (атоми Bi, як зазначено вище, включаються в структуру у положення атомів Sr чи Ca) приводить до помітного пониження температури розкладу фази. Більш суттєве пониження температури розкладу зафіксовано для зразка $(Sr_{7.86}Ca_{5.90}Pb_{0.24})Cu_{24}O_z$. Як видно з рис. 6, крива ДТА для цього зразка, крім ендотермічного ефекту при температурі $954^\circ C$, що відповідає розкладу фази $M_{14}Cu_{24}O_{41}$, містить додатковий пік при $874^\circ C$. Як зазначалося, рентгенофазовий аналіз зразка $(Sr_{7.86}Ca_{5.90}Pb_{0.24})Cu_{24}O_z$ виявив, крім основної фази, невеликі кількості CuO та $(Sr, Ca)_2PbO_4$. Згідно з роботою [21], температура топлення плюмбату кальцію становить $980^\circ C$, однак присутність PbO понижує цю температуру до $847^\circ C$. Таким чином, можна припустити, що пік при $874^\circ C$ зумовлений розкладом фази $(Sr, Ca)_2PbO_4$. Як видно з рис. 7, ендотермічний ефект при температурі $\sim 874^\circ C$ супроводжується втратою маси, що, ймовірно, обумовлено розкладом плюмбату з відновленням Pb^{4+}

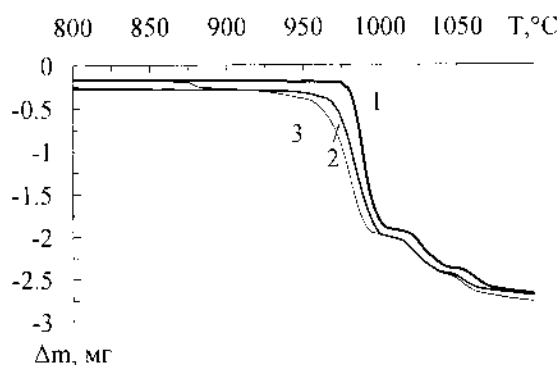


Рис. 7. Криві термогравіметричного аналізу: 1 — $(Sr_8Ca_6)Cu_{24}O_{41}$; 2 — $(Sr_{7.87}Ca_{5.90}Bi_{0.23})Cu_{24}O_z$; 3 — $(Sr_{7.86}Ca_{5.90}Pb_{0.24})Cu_{24}O_z$.

Т а б л и ц я 4

Координати атомів для композитної структури $M_{14}Cu_{24}O_{41}$ (параметри приведені для чотирьох зразків, синтезованих при $920^\circ C$ з різними M у такій послідовності: $M_1 = (Sr_8Ca_6)$, $M_2 = (Sr_{7.70}Ca_{5.77}Y_{0.53})$, $M_3 = (Sr_{7.86}Ca_{5.90}Pb_{0.24})$, $M_4 = (Sr_{7.87}Ca_{5.90}Bi_{0.23})$)

Атом	ПСТ*	x	y	z	$B_{iso}, \text{Å}^2$
Cu1	4(b)	0	0	1/2	1.00(4)
		0	0	1/2	0.78(3)
		0	0	1/2	1.00(8)
		0	0	1/2	1.55(4)
O1	8(e)	0.1212(6)	0	0	1.10(2)
		0.1163(7)	0	0	1.25(12)
		0.1119(2)	0	0	0.90(3)
		0.1135(5)	0	0	1.16(12)
M_1	8(i)	1/4	0.6219(1)	1/4	0.67(3)
		1/4	0.6222(2)	1/4	0.59(2)
		1/4	0.6209(5)	1/4	0.68(2)
		1/4	0.6212(1)	1/4	1.26(3)
Cu2	8(j)	0.0844(2)	1/4	1/4	0.59(3)
		0.0830(2)	1/4	1/4	0.64(2)
		0.0853(7)	1/4	1/4	0.60(7)
		0.0844(2)	1/4	1/4	1.33(3)
O2	4(c)	1/4	1/4	1/4	0.72(2)
		1/4	1/4	1/4	0.60(2)
		1/4	1/4	1/4	0.80(5)
		1/4	1/4	1/4	0.50(2)
O3	8(j)	0.5897(7)	1/4	1/4	0.44(13)
		0.5851(9)	1/4	1/4	0.50(2)
		0.5830(3)	1/4	1/4	1.10(3)
		0.5864(7)	1/4	1/4	1.60(2)

* ПСТ — правильна система точок.

до Pb^{2+} (отже, втратою кисню).

Результати уточнення структурних парамет-

Т а б л и ц я 5

Міжатомні відстані (Å) для композитної структури $M_{14}Cu_{24}O_{41}$ (зразки синтезовані при 920 °С, похибки не перевищують 0.010)

Міжатомна відстань	(Sr_8Ca_6)	($Sr_{7.70}Ca_{5.77}Y_{0.53}$)	($Sr_{7.86}Ca_{5.90}Pb_{0.24}$)	($Sr_{7.87}Ca_{5.90}Bi_{0.23}$)
Cu1–4O1	1.947	1.907	1.875	1.888
Cu2–1O2	1.884	1.897	1.874	1.885
Cu2–2O3	1.958	1.958	1.955	1.955
Cu2–1O3	1.980	1.910	1.916	1.944
M–1O1	2.165	2.201	2.229	2.218
M–1O1	2.193	2.228	2.257	2.246
M–2O3	2.467	2.499	2.533	2.502
M–2O2	2.567	2.563	2.574	2.573

рів сполук $M_{14}Cu_{24}O_{41}$ в чотиривимірному просторі наведено в табл. 3–5. Параметри комірки a та b належать обом підграткам, тоді як параметр c_1 описує шари CuO_2 , а c_2 — шари Cu_2O_3 та (Sr, Ca). Менший параметр c відповідає стороні квадрату CuO_4 (найкоротша відстань між атомами кисню), а більший — його діагоналі (дві контактні відстані Cu—O). Для складних шаруватих купратів значення відстаней d_{Cu-O} знаходяться, як правило, в межах 1.92–1.94 Å [1]. Відношення параметрів c_1/c_2 є значенням вектора модуляції (q) цих композитних неспіввимірних структур, які були уточнені в надгрупі $P:F222:1-11$ [17]. Часткове заміщення (Sr, Ca) на Y не змінює значення вектора модуляції ($q=0.7026$), хоча параметри c_1 і c_2 дещо збільшилися (на ~0.056 %). Таке збільшення параметра вздовж напрямку ланцюжків квадратів CuO_4 є незначним у порівнянні із зменшенням параметрів b (0.29 %) та a (0.14 %). Часткове заміщення (Sr, Ca) на Pb та Bi приводить до незначного зростання значення вектора модуляції ($q=0.7043$), що є результатом збільшення параметра c_1 (0.16 %) та зменшення c_2 (0.079 %). Такі зміни є помітнішими у порівнянні із збільшенням періоду повторюваності вздовж напрямку [100] (~0.063 %) та зменшенням вздовж [010] (~0.009 %). Детальний аналіз міжатомних відстаней (табл. 5) показав, що заміщення (Sr, Ca) на Y, Bi або Pb приводить до деформації правильних квадратів CuO_4 в шарах CuO_2 (значне звуження сторони квадрату вздовж [100]). Навпаки, в шарах Cu_2O_3 спостерігається тенденція до вирівнювання сторін деформованих квадратів CuO_4 при частковому заміщенні в $(Sr_8Ca_6)Cu_{24}O_{41}$. Дифрактограми по-

лікрystalічних зразків зображені на рис. 5. Слід зауважити, що ідеальне значення вектора модуляції $q=c_1/c_2=1/\sqrt{2}$. У випадку апроксимації $q=0.7$, тобто співвимірності обох підкомірок при $c=10c_1=7c_2$, одержуємо надструктуру з просторовою групою $Ccct$ (див. рис. 4).

Таким чином, проведене нами дослідження вказує на можливість синтезу однофазних зразків складних купратів

$M_{14}Cu_{24}O_{41}$ в атмосфері повітря при звичайному тиску. Виявлено, що сполука $(Sr_8Ca_6)Cu_{24}O_{41}$ може містити до 5 % мас. Y, Pb або Bi. Синтез з PbO

або Bi_2O_3 значно знижує температуру розкладу цієї фази. Часткове заміщення (Sr,Ca) на Y, Pb або Bi по-різному модифікує зигзагоподібні (Cu_2O_3) та прямі (CuO_2) ланцюжки квадратів CuO_4 . Встановлення взаємозв'язків між особливостями структури сполук $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$, які є нетиповими високотемпературними надпровідниками, та їхніми фізичними властивостями сприятиме розумінню природи високотемпературної надпровідності.

РЕЗЮМЕ. Соединение $(Sr_8Ca_6)Cu_{24}O_{41}$ синтезировано твердотельной реакцией при 920 °С на протяжении 24 ч в атмосфере воздуха. Оно кристаллизуется с композитной несоизмерной структурой (сверхгруппа $P:F222:1-11$, $a=11.3745(7)$, $b=12.9798(9)$, $c_1=2.7493(4)$, $c_2=3.9132(3)$ Å, $q=0.7026$), которую можно для удобства описать соразмерной сверхструктурой (пространственная группа $Ccct$, $a=11.377(1)$, $b=12.983(1)$, $c=27.395(2)$ Å). Частичное замещение (Sr, Ca) на Y, Pb или Bi (5 % мас.) по-разному модифицирует зигзагообразные (Cu_2O_3) и прямые (CuO_2) цепочки квадратов CuO_4 . В случае замещения на Y период трансляции вдоль направления укладки шаров (параметр b) уменьшается. Синтез с небольшими количествами PbO или Bi_2O_3 значительно понижает температуру разложения фазы $(Sr_8Ca_6)Cu_{24}O_{41}$.

SUMMARY. The compound $(Sr_8Ca_6)Cu_{24}O_{41}$ was synthesized by solid state reaction at 920 °C for 24 h in air. It crystallizes with a composite incommensurate structure, which can be conveniently described in a commensurate superstructure. Structure refinements were carried out in the space group $Ccct$ ($a=11.377(1)$, $b=12.983(1)$, $c=27.395(2)$ Å) and the supergroup $P:F222:1-11$ ($a=11.3745(7)$, $b=12.9798(9)$, $c_1=2.7493(4)$, $c_2=3.9132(3)$ Å, $q=0.7026$). Partial substitution of (Sr, Ca) by Y, Pb or Bi modifies in a different way the Cu_2O_3 zigzag and

CuO₂ straight chains of CuO₄ squares. In the case of substitution by Y, the translation period along the stacking direction of the layers (*b*-parameter) decreases. Syntheses with small amounts of PbO or Bi₂O₃ are further characterized by a lower decomposition temperature of the phase.

1. Gladyshevskii R., Galez Ph. // Handbook of Superconductivity / Ed. Ch. Poole, Jr.-San Diego. -USA: Acad. Press., 2000. -Ch. 8. -P. 267—431.
2. Gladyshevskii R.E., Flukiger R. // Acta Cryst. B. -1996. -52. -P. 38—53.
3. Gladyshevskii R., Musolino N., Flukiger R. // Phys. Rev. B. -2004. -70. -P. 184522—184529.
4. Calestani G., Rizzoli C., Francesconi M.G., Andreotti G.D. // Physica C. -1989. -161. -P. 598—606.
5. Karpinski J., Schwer H., Mangelschols I. et al. // Ibid. -1994. -234. -P. 10—18.
6. Hiroi Z., Azuma M., Takano M., Bando Y.A. // J. Solid State Chem. -1991. -95. -P. 230—238.
7. Shvanskaya L., Leonyuk L., Babonas G.J. et al. // Advances in Structure Analysis / Ed. R. Kuzel & J. Hasek. -Prague, Czech Republic: Czech and Slovak Crystallographic Association, 2001. -P. 277—284.
8. McCarron E.M., Subramanian M.A., Calabrese J.C., Harlow R.L. // Mat. Res. Bull. -1988. -23. -P. 1355—1365.
9. Siegrist T., Schneemeyer L.F., Sunshine S.A. et al. // Ibid. -1988. -23. -P. 1429—1438.
10. International Tables for Crystallography / Ed. Th. Hahn. -Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 2002.
11. Uehara M., Nagata T., Akimitsu J. et al. // J. Phys. Soc. Jap. -1996. -65. -P. 2764—2767.
12. Kato M., Shiota K., Koike Y. // Physica C. -1996. -258. -P. 284—292.
13. Carter S.A., Batlogg B., Krajewski R.J. et al. // Phys. Rev. Lett. -1996. -77. -P. 1378—1381.
14. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows. -Berlin, Germany: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.
15. Schwarzenbach D. LATCON: Refine Lattice Parameters. -Lausanne, Switzerland: University of Lausanne, 1966.
16. Wiles D.B., Sakthivel A., Young R.A. Program DBWS3.2 for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. -Atlanta (GA), USA: School of Physics, Georgia Institute of Technology, 1998.
17. Aksehrud L., Grin Yu., Pecharsky V. et al. // Proc. Second Europ. Powder Diffraction Conf. -Enschede, The Netherlands, 1992. (Trans. Tech. Pub. -1993. -1. -P. 335—340).
18. Jensen A., Larsen F., Iversen B. et al. // Acta Cryst. B. -1997. -53. -P. 113—124.
19. Jensen A., Петунієк V., Larsen F., McMarron E. // Ibid. -1997. -53. -P. 125—134.
20. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. -1976. -32. -P. 751—767.
21. Kitaguchi H., Takada J., Oda K., Miura Y. // J. Mater. Res. -1990. -5. -P. 929—931.

Львівський національний університет ім. Івана Франка

Надійшла 16.02.2005

УДК 548.736:546.561

Г.В. Нощенко, Б.М. Михалічко, В.М. Давидов

СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА РІЗНОГАЛОГЕНІДНОГО π -КОМПЛЕКСУ [HC≡CCH₂NH₃]CuCl_{1.13}Br_{0.87}*

З допомогою змінно-струмного електрохімічного синтезу одержано якісні монокристали різногоалогенідного цвіттер-йонного π -комплексу купруму (I) з пропаргіламонієм складу [HC≡CCH₂NH₃]CuCl_{1.13}Br_{0.87} і вивчено його кристалічну структуру.

Концентровані водні розчини CuCl та MCl (M⁺ — катіони лужних металів, амонію або органічних амінів) є ефективними каталізаторами численних перетворень ацетиленових вуглеводнів [1, 2]. Серед реакцій, які відбуваються в каталітичних розчинах системи Ньюленда, велике

практичне значення мають олігомеризація ацетилену, гідрогалогенування, гідроціанування, окисна дегідроконденсація ацетиленів тощо. Каталітична ж дія розчинів CuBr—MBr є менш ефективною [3]. Більше того, в проведених авторами [3] дослідженнях зазначається, що додавання до

* Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень, грант Ф7/5572001.