

Исследование структуры и свойств

Физические методы исследования и контроля

УДК 548.3.12.30.736:546.73.431.669

ВЫЯВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЫСОКОКИСЛОРОДНЫХ КОБАЛЬТАТОВ $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8,4}$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА РЕКОНСТРУКЦИИ ОБРАТНОГО ПРОСТРАНСТВА

© В. Ю. Комаров^{1,2}, Н. В. Подберезская¹, М. Ю. Каменева¹,
А. И. Смоленцев¹, Л. П. Козеева¹, А. Н. Лавров^{1,2}

Статья поступила 19 февраля 2014 г.

Описано применение стандартной методики редукции и визуализации при обработке первичных экспериментальных данных рентгеновской дифракции в исследовании насыщенных кислородом монокристаллов YBaCoO_{7+x} ($x = 1,4$), являющихся проблемными для рутинного РСА. Обосновано определение параметров орторомбической элементарной ячейки высококислородных кристаллов и показано, что они связаны с параметрами родительского гексагонального YBaCoO_{7+x} ($x = 0$) кристалла. Выявлены дополнительные кристаллографические особенности, которые невозможно получить без применения анализа распределения интенсивности дифракции в обратном пространстве. Установлено, что при внедрении кислорода основные структурные изменения происходят в базисной плоскости, где возникают домены ромбической фазы, образованные по закону псевдотригонального немероздрического двойникования, и не связаны со сдвигами в чередовании слоев вдоль оси c .

Ключевые слова: кобальтат иттрия и бария; обратное пространство; сверхструктурные модуляции; немероздрическое двойникование.

Последние 10 лет не угасает интерес к исследованию сложных оксидов кобальта состава $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ (R114 , $\text{R} = \text{Y}$ и Ln), относящихся к структурному типу сведенборгита. Кристаллическая структура этих соединений образована чередованием по типу плотнейшей упаковки слоев атомов кислорода (рис. 1): один слой — по закону плотнейшей упаковки, второй — сетки кагомэ, центрированной ионами бария (рис. 1, в, з); атомы кобальта имеют тетраэдрическую координацию и образуют вюртцитоподобный каркас, строительной единицей которого служит вершинно-бантичная конфигурация Со-тетраэдров (рис. 1, б); атомы редкоземельных элементов располагаются в октаэдрической позиции (рис. 1, а) [1–3]. При комнатной температуре кобальтаты $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с разными R характеризуются гексагональной ($P6_3mc$) или три-

гональной ($P31c$) ячейками с параметрами (по данным разных авторов) $a_h \approx 6,26 \div 6,31$, $c_h \approx 10,22 \div 10,24$ Å [1–4]. Соединения этого нового для многокомпонентных оксидов кобальта структурного класса привлекают внимание необычными физическими свойствами, среди которых особый интерес вызывает их уникальная способность к изменению содержания кислорода, соответствующему диапазону $0 < x < 1,5$ [5, 6], при температуре 300–400 °С.

Поведение $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ при насыщении кислородом оказалось весьма сложным. Структурные и термогравиметрические исследования керамических образцов $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($R = \text{Y}$) показали, что изменение содержания кислорода в $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ имеет характер фазового перехода первого рода [7] между двумя фазами — родительской гексагональной и насыщенной кислородом ромбической и сопровождается существенной перестройкой кристаллической структуры [7, 8]. Ранее структуру определяли по данным нейтронного и синхротронного излучений для керамического образца $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$, насыщенного кисло-

¹ ФГБНУ Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия.

² ФГБОУ ВПО «Новосибирский национальный государственный университет», Новосибирск, Россия;
e-mail: komarov_v_y@niic.nsc.ru

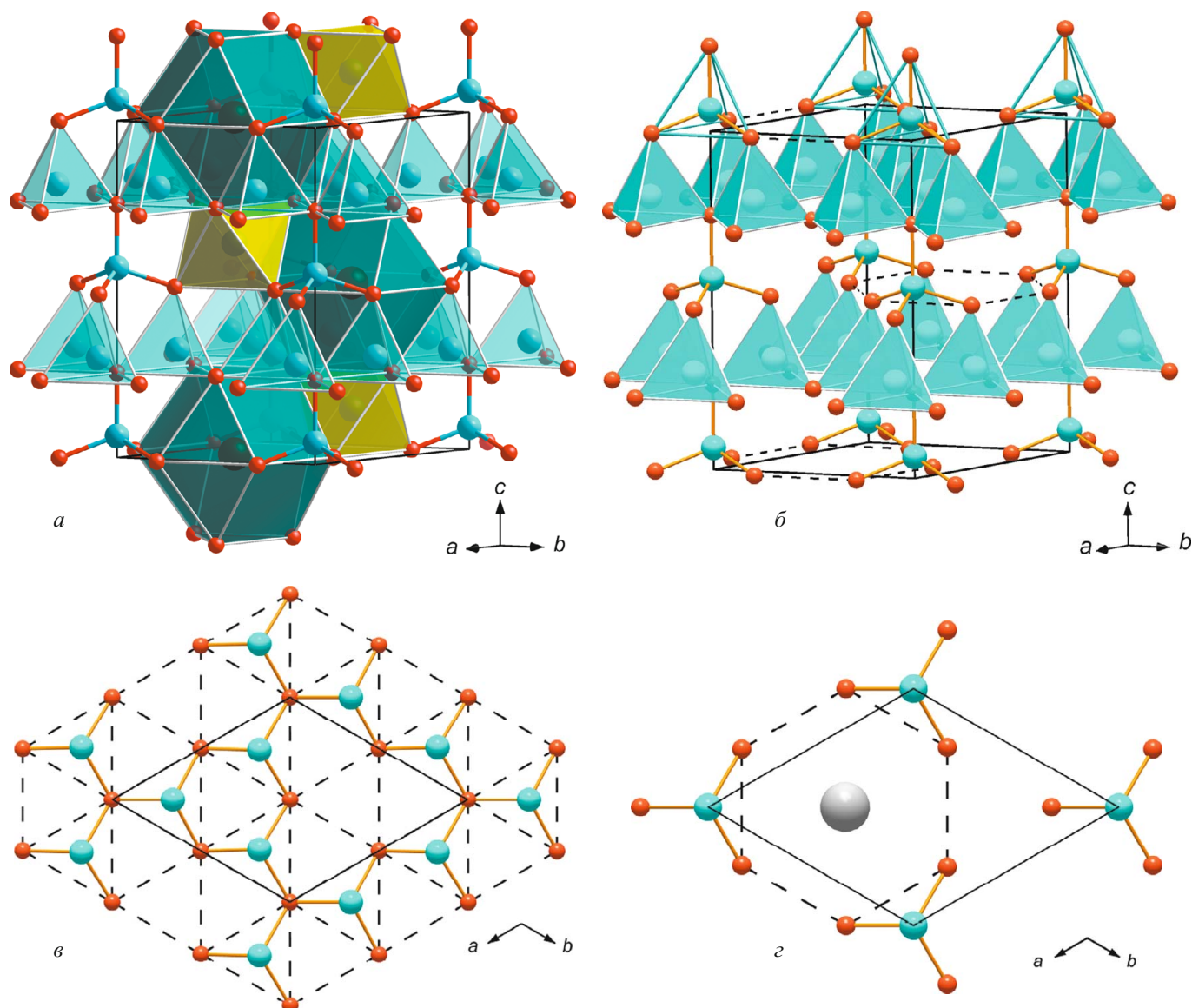


Рис. 1. Кристаллическая структура гексагональной фазы YBaCo_4O_7 : *a* — общий вид; *б* — вюрцитоподобный каркас CoO_4 -тетраэдров; *в, г* — строение слоев — тригонного кислородного и кагомэ гетероатомного соответственно

родом до $x = 1,1$ [8]. Авторы этой работы предложили модель структуры, в которой за счет внедренного кислорода половина ионов кобальта в треугольных слоях приобретает октаэдрическую ($\text{КЧ} = 6$) координацию, что приводит к созданию вдоль оси b_0 смешанных зигзагообразных цепочек кобальтовых октаэдров и оставшихся от прежней родительской структуры тетраэдров. Наряду с этим в структуре за счет Со-октаэдров, возникающих в кагомэ слоях, появляются зигзагообразные цепочки вдоль оси c . Структура является ромбической (пространственная группа $Pbc2_1$, $a_r = 12,790$, $b_r = 10,845$, $c_r = 10,149$ Å), параметры элементарной ячейки которой связаны с параметрами исходной гексагональной по матрице 200/120/001. Кристаллическая структура образца $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ полностью насыщенного кислородом, т.е. до $x = 1,5$, по нашим сведениям, экспериментально не определена. По данным электронной дифракции [9, 10] отдель-

ные микрокристаллиты такого максимально насыщенного кислородом керамического образца могут иметь разную структуру: как с сохранением гексагональной симметрии родительской структуры, так и с ее понижением. В последнем случае в структуре возникают модуляции, соответствующие увеличению периода вдоль одного из направлений [100] (или [010]) родительской гексагональной ячейки в 3; 6 и 10 раз. Разницу в частоте модуляции авторы [9] связывают с разным содержанием экстракислорода в различных кристаллитах. В целом экспериментальные данные [8–10] указывают на то, что внедряемый кислород распределяется в структуре упорядоченно, приводя к появлению сверхструктурных модуляций. В то же время по результатам компьютерного моделирования [11] возможного расположения атомов для состава $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8,5}$ в суперячейке, увеличенной по сравнению с предложенной в работе [8] как $4 \times 5 \times 5$ (~11600 ато-

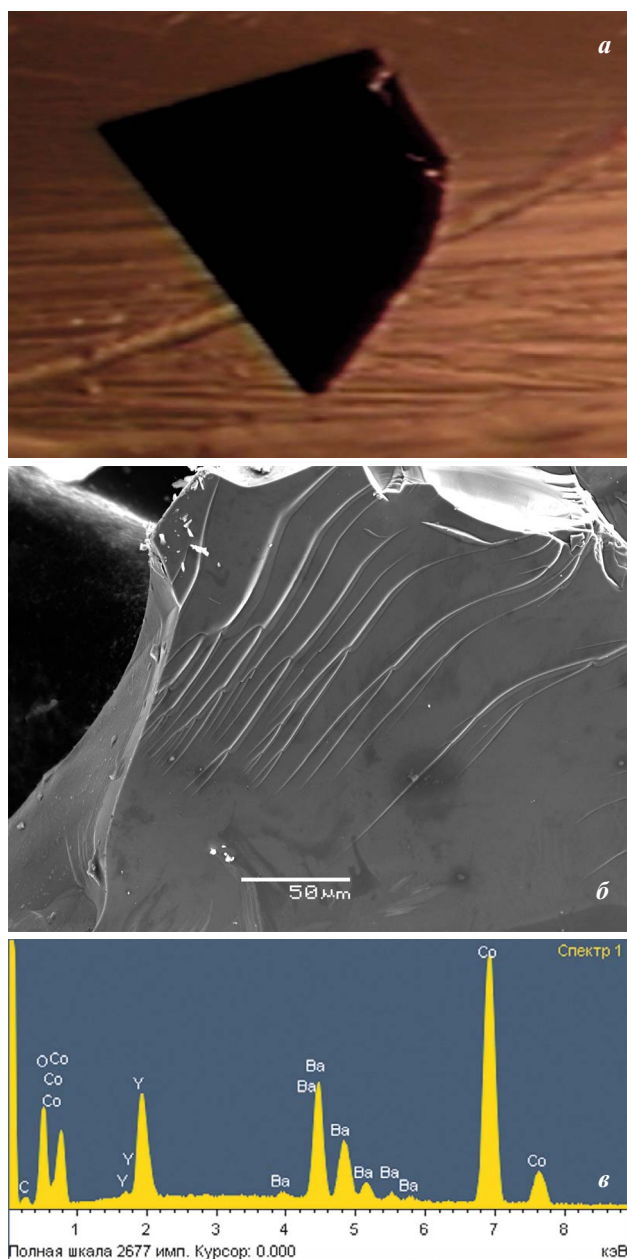


Рис. 2. Типичный внешний вид (а, б) и элементный состав (в) кристаллов YBaCo_4O_7 , выращенных в циркониевом тигле

мов), кислородная подрешетка характеризуется высокой степенью беспорядка и лишь распределение тяжелых атомов имеет дальний порядок.

Таким образом, несмотря на значительный интерес к проблеме имеющиеся в настоящее время сведения о структуре высококислородной фазы $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ весьма ограничены и противоречивы. По-видимому, это вызвано разными причинами: трудностями как выращивания монокристаллов YBaCo_4O_7 , так и контролируемого насыщения их кислородом. Действительно, попытки выращивания кристаллов YBaCo_4O_7 из стехиометрического расплава долгое время были безуспешными. Только применение сложной системы прецизионного контроля температуры как расплавленной зоны, так и всего расту-

щего кристалла, а также процедуры смены атмосферы кислорода на аргон в процессе роста и последующего охлаждения позволило авторам [12] получить кристалл YBaCo_4O_7 . Естественно, что подобные ростовые эксперименты являются довольно уникальными, и в большинстве работ кристаллы выращивают методом раствор-расплавной кристаллизации с использованием корундовых тиглей. Однако, как показано в работе [13], выращивание кристаллов кобальтатов в корундовых тиглях приводит к значительному замещению кобальта алюминием (до ~0,5 атома на формульную единицу), попадающим в кристалл в результате растворения материала контейнера. Наличие в структуре атомов алюминия существенным образом сказывается на поведении кристаллов при насыщении кислородом. С учетом сказанного авторы, поставив своей задачей исследование структуры максимально насыщенных кислородом кобальтатов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$, особое внимание уделили выращиванию беспримесных кристаллов. С этой целью в эксперименте по синтезу кристаллов Y114 методом раствор-расплавной кристаллизации мы использовали не корундовые контейнеры, а тигли из оксида циркония [14]. Условия эксперимента по росту кристаллов в ZrO_2 -тиглях были аналогичны применяемым при выращивании в алундовых [13]: исходный состав системы — $0,017\text{Y}_2\text{O}_3$ — $0,637\text{BaCO}_3$ — $0,346\text{Co}_2\text{O}_3$, температурно-временной режим — нагрев до 1260°C ($50^\circ\text{C}/\text{ч}$), изотермическая выдержка 3 ч при этой температуре, быстрое ($200^\circ\text{C}/\text{ч}$) охлаждение до 1210°C , выдержка 1 ч, медленное охлаждение ($0,5^\circ\text{C}/\text{ч}$) до 1180°C , далее охлаждение с выключенной печью. Полученные кристаллы Y114 были черного цвета, блестящие, частично ограниченные размером до 1 мм (рис. 2). Характеризация их комплексом методов [14] показала, что структура кристаллов гексагональная (пр. гр. $P6_3mc$, $a = 6,3058(4)$, $c = 10,2442(7)$ Å, $V = 352,77$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 5,404$ г/см³), состав (по данным рентгеноспектрального микроанализа) соответствует стехиометрической формуле $\text{Y}_{0,95(4)}\text{Ba}_{0,97(7)}\text{Co}_4\text{O}_{6,9(4)}$, наблюдается достаточно хорошая однородность распределения элементов по объему кристалла.

Для насыщения кислородом кристаллы отжигались в течение 22 – 28 дней при давлении кислорода 3 – 12 атм и постепенном охлаждении от 370 до 300°C . Малый вес кристаллов не позволял определить кислород непосредственно в кристаллах, но по данным термогравиметрии керамического образца 114Y, отжигавшегося вместе с кристаллами, увеличение содержания кислорода в них должно составить $x = 1,4 - 1,45$ атомов кислорода на формульную единицу. Анализ элементного состава кристаллов, проведенный методом микрозондирования, подтвердил эту оценку: состав кристаллов становится $\text{Y}_{0,99(4)}\text{Ba}_{0,96(7)}\text{Co}_4\text{O}_{8,2(4)}$. Дополнительный кислород однородно распределяется по объему кристалла несмотря на то, что вследствие скачкообразного и значи-

тельного по величине изменения параметров решетки при изменении содержания кислорода в кристалле появляются большие механические напряжения, которые приводят к его растрескиванию (рис. 3, а).

Для определения структуры были отобраны два насыщенных кислородом монокристалла размерами $0,12 \times 0,10 \times 0,10$ мм (далее I) и $0,35 \times 0,24 \times 0,02$ мм (далее II), один из которых (II) представлен на рис. 3, б.

Экспериментальный материал для определения структуры получен при $t = 296$ К на автоматическом дифрактометре Bruker X8APEX с CCD детектором с использованием MoK α излучения и графитового монохроматора ($d_{\text{выч}} = 5,220$ г/см³, коэффициент поглощения $\mu = 21,357$ мм⁻¹, диапазон сбора данных по θ — от 3,75 до 32,50°). Первичные данные обрабатывались с использованием стандартного набора программ пакета Bruker AXS [15] для монокристаллических образцов. Учет поглощения проводился эмпирически с применением программы SADABS [16] в рамках дифракционного класса *mm2*. Условия экспериментов и полученные кристаллографические данные приведены в таблице. Индексирование проводилось по дифракционным пикам, собранным из 300 фреймов в разных областях по 2θ . Для обоих кристаллов автоматически были выданы по два варианта выбора метрики элементарной ячейки (пр. гр. *Pca2*₁): 1) $a_r = 10,95$ и $10,91$; $b_r = 12,70$ и $12,58$; $c_r = 10,11$ и $10,10$ Å; $V = 1405$ и 1386 Å³ и 2) $a_r = 10,99$ и $10,87$; $b_r = 31,82$ и $31,93$; $c_r = 10,14$ и $10,08$ Å; $V = 3546$ и 3498 Å³, которые свя-

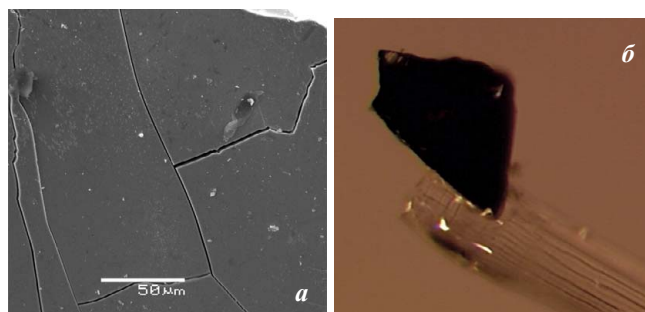


Рис. 3. Кристаллы YBaCo₄O_{7+x} после насыщения кислородом до $x = 1,4$: а — характерный вид поверхности; б — фотография одного из кристаллов (II), использованных для определения структуры

заны с параметрами исходного гексагонального кристалла [$a_h = 6,3058(4)$, $c_h = 10,2442(7)$ Å] соотношениями: 1) $a_r \approx \sqrt{3}a_h$; $b_r \approx 2b_h$; $c_r \approx c_h$ и 2) $a_r \approx \sqrt{3}a_h$; $b_r \approx 5b_h$; $c_r \approx c_h$. Первый вариант аналогичен найденному авторами [8], но преобразованному к стандартной установке пространственной группы (*Pca2*₁) матрицей 010/100/00-1; второй — оказался новым в сравнении с уже опубликованными [8–10] вариантами выбора элементарной ячейки насыщенного кислородом кристалла.

Полностью структура определялась для кристалла II в рамках варианта $b \approx 5b_h$. Расчеты были начаты переводом координат атомов бария исходной гексагональной ячейки в ромбическую с учетом сдвига начала координат ($R \sim 48$ %). С добавлением каждого

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для кристаллов YBaCo₄O_{7+x} с $x = 0$ и $x = 1,4$ (I и II)

Условия эксперимента и кристаллографические данные	Химическая формула		
	YBaCo ₄ O ₇ [14]	YBaCo ₄ O _{8,4}	
	$x = 0$	I	II
Молекулярный вес	573 ± 97	596,84	596,84
Температура, К	296(2)	296(2)	296(2)
Длина волны, Å	0,71073	0,71073	0,71073
Сингония, пр. гр.	Гексагональная <i>P6</i> ₃ <i>mc</i>	Ромбическая сингония, <i>Pca2</i> ₁	
Параметры ячейки, Å	$a = 6,3058(4)$, $c = 10,2442(7)$	$a = 10,9233(4)$, $b = 31,8434(12)$, $c = 10,0959(4)$	$a = 10,9239(4)$, $b = 31,8419(12)$, $c = 10,0960(4)$
Параметры ячейки без учета симметрии, Å, град	—	$a = 10,9238(4)$, $b = 31,8456(12)$, $c = 10,0964(4)$, $\alpha = 89,987(1)$, $\beta = 89,992(2)$, $\gamma = 89,979(1)$	$a = 10,9251(4)$, $b = 31,8463(12)$, $c = 10,0972(4)$, $\alpha = 89,990(2)$, $\beta = 89,993(2)$, $\gamma = 89,976(1)$
Объем, Å ³	352,77(4)	3511,8(2)	3511,7(2)
<i>Z</i>	2	20	20
Плотность (расчетная), г/см ³	5,404	5,640	5,604
Коэффициент поглощения, мм ²	22,801	22,905	22,923
Размер кристалла, мм	$0,15 \times 0,10 \times 0,015$	$0,12 \times 0,10 \times 0,10$	$0,35 \times 0,24 \times 0,17$
Диапазон сбора данных по θ , град	От 3,73 до 33,09	От 1,28 до 30,04	От 1,28 до 36,33
Диапазон h, k, l	$-8 \leq h \leq 9$, $-9 \leq k \leq 8$, $-9 \leq l \leq 15$	$-15 \leq h \leq 15$, $-41 \leq k \leq 44$, $-13 \leq l \leq 14$	$-18 \leq h \leq 10$, $-45 \leq k \leq 53$, $-14 \leq l \leq 16$
Число рефлексов:			
измеренных	3917	34508	43048
независимых	469 [R(int) = 0,0398, R(σ) = 0,0321]	10324 [R(int) = 0,0505, R(σ) = 0,0617]	16869 [R(int) = 0,0502, R(σ) = 0,0648]
наблюдаемых $I > 2\sigma$ (I)	420	9522	14371
Полнота сбора данных	100 % (по $\theta = 33,99^\circ$)	99,6 % (по $\theta = 30,04^\circ$)	99,4 % (по $\theta = 36,33^\circ$)

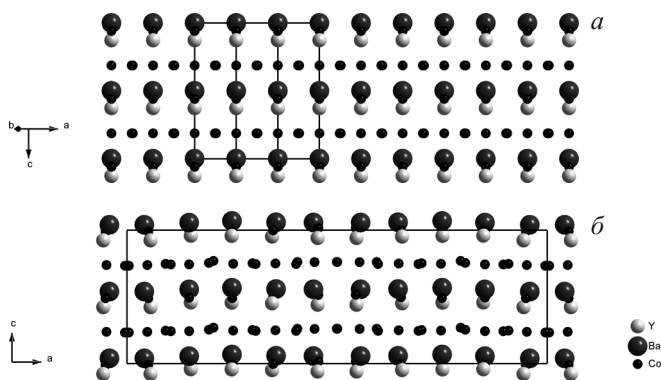


Рис. 4. Расположение катионов в родительской [14] (а) и насыщенной кислородом (настоящая работа) (б) структурах

сорта атомов металлов R -фактор систематически снижался и достиг в конечном итоге по всем атомам металлов $\sim 20\%$ в изотропном приближении (15% в анизотропном). С этого этапа начался поиск позиций атомов кислорода в последовательных разностных синтетах электронной плотности. По комплексной оценке методами термогравиметрии и микрозондирования насыщение кристалла кислородом приводит к формуле $\text{YBaCo}_4\text{O}_{\sim 8,4}$, соответствующей составу независимой части элементарной «родительской» ячейки, что при $Z=2$ дает состав полной ячейки $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{Co}_8\text{O}_{16,8}$. Следовательно, в нашей ромбической ячейке, по объему в 10 раз превышающей объем родительской, должно содержаться $\text{Y}_{20}\text{Ba}_{20}\text{Co}_{80}\text{O}_{168}$, что при $Z=4$ дает независимую формульную единицу ромбической ячейки как $\text{Y}_5\text{Ba}_5\text{Co}_{20}\text{O}_{42}$. В разностных синтетах нами найдены 42 независимые позиции, отвечающие положению атомов кислорода. Оценка факторов занятости позиций показывает, что практически все они заняты не полностью, в электронной плотности рядом с основной позиций на очень близком расстоянии появляются спутные пики. Возможно, это вызвано статистическим характером распределения в кристалле блоков с разными позициями атомов кислорода или изменением, по крайней мере, формы координационных полиэдров атомов металлов. Совместное уточнение кратности основных и дополнительных позиций дает в сумме единицу, однако не приводит к снижению значения R -фактора. В связи с этим на данном этапе мы можем оценить только положения тяжелых атомов. Сравнение положений атомов металлов в насыщенной кислородом структуре и родительской (рис. 4) показывает, что насыщение кислородом приводит к сдвигам атомов иттрия и кобальта. В родительской ячейке атомы иттрия и бария находятся на оси три, т.е. вдоль координаты z они расположены точно друг над другом (рис. 4, а). В ячейке насыщенного кристалла каждый из пяти независимых атомов иттрия смещен по отношению к своему атому бария по-разному (рис. 4, б). Видно, что вдоль оси z слои катионов слабо гофрированы: слой бария — в пределах $0,02 \text{ \AA}$, иттрия — порядка $0,04 \text{ \AA}$. Двадцать неза-

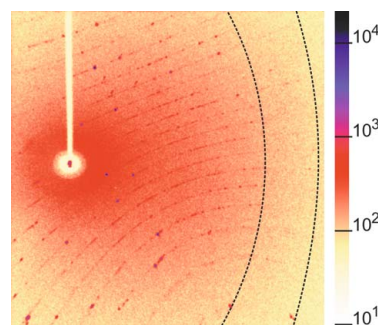


Рис. 5. Типичный фрейм ($\Delta\varphi = 0,5^\circ$) насыщенного кислородом кристалла; пунктиром показаны линии с d , равным $0,7$ и $0,6 \text{ \AA}$ соответственно

висимых атомов кобальта смещаются по z максимально в пределах $0,03 \text{ \AA}$. В каком-то слое изменений координат практически нет ($\Delta z \sim 0,01 \text{ \AA}$), в тригонном они более значительные — в пределах $\Delta z \sim 0,025 - 0,28 \text{ \AA}$.

Решение в рамках варианта $b_r \approx 2b_h$ привело к аналогичному результату.

Таким образом, имея массив экспериментальных данных достаточно хорошего качества (R_{int} порядка 5%), мы решили структуру лишь на уровне тяжелых атомов. В связи с этим мы вернулись к исходным данным и провели ревизию массива интенсивностей методом реконструкции обратного пространства.

Необычность дифракционных свойств исследуемых кристаллов видна уже при рассмотрении экспериментальных фреймов качания (типичный пример приведен на рис. 5). Прежде всего обращает на себя внимание наличие плотных рядов рефлексов, которое может быть обусловлено разными причинами: большим параметром элементарной ячейки, двойникованием, диффузным рассеянием в данном направлении либо комбинацией всех этих особенностей. Несмотря на то что кристалл состоит из большого количества тяжелых атомов, дифракционная картина демонстрирует невысокую отражающую способность кристалла — рефлексы в диапазоне $d = 0,7 - 0,6 \text{ \AA}$ существенно слабее и фактически отсутствуют в области более высоких углов. Практически на всех фреймах присутствуют «хвосты» от сильных рефлексов.

Для надежного определения параметров элементарной ячейки (матрицы ориентации) исследованных кристаллов были применены программы Reciprocal space viewer и Precession images из пакета Bruker APEXII [15]. Первая из них позволяет анализировать расположение найденных дифракционных максимумов в обратном пространстве, вторая — строить реконструкции распределения всего дифрагированного излучения в заданном плоском сечении обратного пространства.

На рис. 6 показана реконструкция распределения интенсивности отражений в плоскости $hk0$ обратного пространства. Векторы $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$ обратного пространства соответствуют прямой решетке с параметрами $a = 1,9233(4)$, $b = 31,843(1) \text{ \AA}$ для I и $a = 10,9239(5)$, $b =$

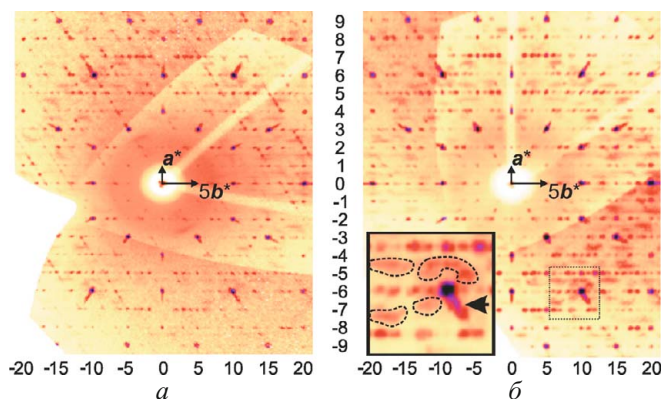


Рис. 6. Реконструкция распределения интенсивности в плоскости $hk0$ обратного пространства (значения h указаны на оси ординат, k — на оси абсцисс) для экспериментов I (слева) и II (справа)

$= 31,842(2) \text{ \AA}$ для II. (На вставке в увеличенном масштабе показаны наиболее яркие диффузные области.) Наиболее сильные рефлексы могут быть проиндексированы в псевдогексагональной ячейке с параметрами, близкими к таковым исходного кристалла. Индексирование всей совокупности наблюдаемых отражений может быть осуществлено в ромбической ячейке с параметрами, связанными с исходной гексагональной соотношениями $a_r \approx \sqrt{3}a_h$, $b_r \approx 5b_h$, $c_r \approx c_h$. Рассчитанные из этих соотношений параметры a_h и b_h не равны друг другу, что свидетельствует об искажении исходной гексагональной симметрии родительской ячейки. Анализ отражений в обратном пространстве показывает, что каждый из кристаллов представляет собой псевдогексагональный двойник. Двойниковые компоненты получаются поворотом обратной решетки ромбического кристалла относительно оси c^* на $\sim 120^\circ$ в разные стороны (далее компоненты t^+ и t^-). Для кристалла I доминирует компонента t^+ , компонента t^- выражена слабее. Для кристалла II наблюдаются обе компоненты сопоставимой интенсивности, но более слабые, чем t^+ первого кристалла. Кроме того, на рис. 6 видны диффузные пятна (см., например, области, указанные пунктиром на вставке), располагающиеся между положениями брегговских отражений, что указывает на присутствие в кристалле областей разупорядочения. Относительные интенсивности брегговских рефлексов и диффузных сходны для обоих кристаллов.

Достаточность модели двойникового ромбической ячейки демонстрирует реконструкция плоскости $hk4$ кристалла I (рис. 7).

Из рис. 7 видно, что распределение острых дифракционных максимумов в данной плоскости полностью объясняется двумя компонентами ромбической решетки с параметрами $a_r \approx \sqrt{3}a_h$, $b_r \approx 5b_h$, $c_r \approx c_h$, повернутыми друг относительно друга на $\sim 120^\circ$. Брегговские рефлексы от разных компонентов двойника либо хорошо разделены, либо перекрываются полностью или частично (сдвоенные «гантели», см.

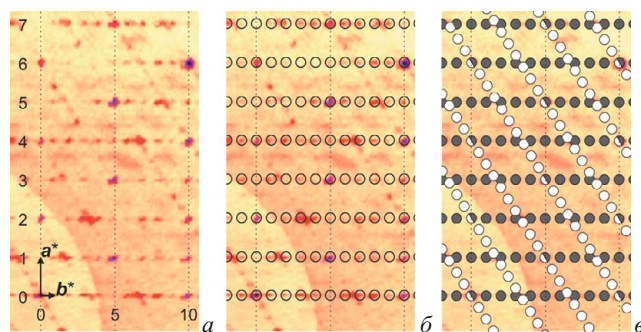


Рис. 7. Реконструкция фрагмента плоскости $hk4$ для кристалла I: а — общий вид распределения дифракционных интенсивностей и индексация рефлексов основного компонента кристалла; б — брегговские позиции отражений от основного компонента кристалла-двойника (обведены кружками); в — наложение брегговских позиций для основного (темные кружки) и двойникового (белые кружки) компонентов двойникового кристалла

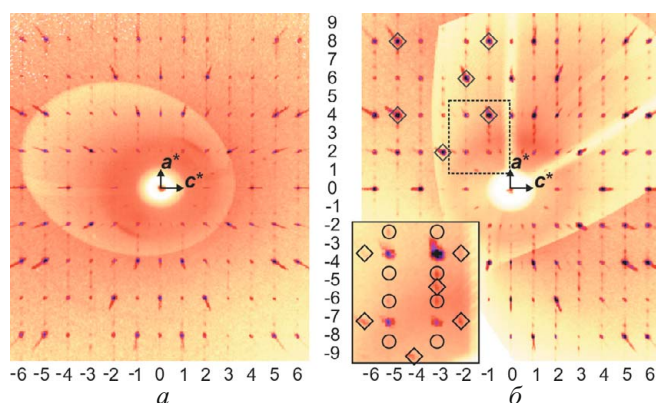


Рис. 8. Реконструкция распределения интенсивности в плоскости $h0l$ обратного пространства (значения h указаны на оси ординат, l — на оси абсцисс) для кристаллов I (а) и II (б)

рис. 7, в), что свидетельствует о немероздрическом характере двойникового. По-видимому, именно с такими особенностями дифракции можно связать нахождение в автоматическом режиме индексирования ячейки с удвоенным параметром a (вариант 1 выбора параметров элементарной ячейки): центры «гантелей» частично совпадающих отражений от двойниковых компонент (см. рис. 7, в) принимаются в автоматическом режиме как положения самостоятельных дифракционных максимумов. При визуализации обратного пространства наше решение однозначно сводится к выбору варианта $b_r \approx 5b_h$.

На рис. 8 показана плоскость $(h0l)$ обратного пространства для кристаллов I и II.

Для II на вставке в увеличенном масштабе ромбами показаны позиции отражений для половинной длины волны, соответствующие сильным отражениям с индексами 80-5, 80-1, 60-2, 40-5, 40-1, 20-3 основной проекции. (Кружками показаны позиции отражений двойниковых компонентов.)

Рефлексы, нарушающие погасания $l = 2n$, могут быть объяснены как наличием отражений от $\lambda/2$, так и удвоением параметра c . Интенсивности этих отра-

жений малы, количество их недостаточно для окончательного решения, но, на наш взгляд, вариант удвоения параметра менее вероятен. По сравнению с плоскостью ($hk0$) (см. рис. 6) в плоскости ($h0l$) не наблюдается диффузное рассеяние между l -слоевыми. Этот факт, а также отсутствие «тяжей» в направлении вектора c^* , по-видимому, свидетельствуют об отсутствии сбоев при чередовании тригонных и кагомэ слоев, перпендикулярных оси c .

Таким образом, исследование обратного пространства двух насыщенных кислородом монокристаллов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x = 1,4$) показало, что несмотря на достаточно хорошее качество экспериментальных данных по формальным признакам (R_{int} — порядка 5 % для 14000 отражений), кристаллы имеют дефектную структуру, обусловленную как двойникованием, так и разупорядоченностью атомов кислорода. Результаты уточнения структуры по «монокристалльному» массиву можно расценивать как верные только для катионной подрешетки.

Проведение детальной ревизии экспериментальных фреймов позволило выявить кристаллографические особенности высококислородной фазы, которые невозможно было бы получить без анализа распределения интенсивности в обратном пространстве. Установлено, что структура кристаллов при внедрении кислорода меняется кристаллографически упорядоченно, т.е. с соблюдением ориентационных соотношений с гексагональной родительской фазой. Для двух исследованных кристаллов определены параметры ромбических элементарных ячеек, связанные с параметрами родительского кристалла: $a_r \approx \sqrt{3}a_h$, $b_r \approx 5b_h$, $c_r \approx c_h$. После детального анализа обратного пространства мы не нашли подтверждения удвоению одного из параметров элементарной ячейки в базисной плоскости, предложенного на этапе автоматического определения метрики элементарной ячейки и подобного установленному в работе [8] для керамического образца, насыщенного кислородом до $x = 1,1$. Таким образом, в изученных нами максимально насыщенных кислородом кристаллах выявлен новый по сравнению с известными из литературы по поликристаллическому материалу [8–10] закон сверхструктурной модуляции ($b_r \approx 5b_h$). Показано, что основные структурные изменения при внедрении кислорода в гексагональный кристалл происходят в базисной плоскости, где развивается доменная структура, обусловленная псевдогексагональным немероздрическим двойникованием с поворотом в плоскости базиса, на угол, близкий 120° . Содержание доменов разных составляющих в исследованных кристаллах различное. По-видимому, склонность к псевдогексагональному двойникованию является характерной особенностью высококислородной фазы. Еще одна интересная дифракционная особенность кристаллов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8,4}$ связана с наличием диффузных пятен между брэгговскими отражениями в базисной плоскости. Вопрос

этот нуждается в дальнейшем детальном исследовании, поскольку напрямую может быть связан с механизмом диффузии кислорода в исследуемых кобальтатах.

Реконструкции распределения интенсивности дифрагированного излучения в плоскостях обратного пространства достаточно определенно указывают на то, что дефектность кристаллической структуры сосредоточена в базисной плоскости и не связана со сбоем в чередовании слоев вдоль оси c .

Из полученного материала видно, что методом РСА, дополненным анализом диффузного рассеяния, можно получить гораздо более полную информацию по строению исследуемых соединений. Очевидно также, что для интерпретации дифракционных экспериментов, выполненных для подобных объектов, необходим критический контроль автоматической процедуры редукции данных с помощью дополнительных программ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Valldor M., Andersson M. The Structure of the New Compound YBaCo_4O_7 with a Magnetic Feature / *Solid State Sci.* 2002. Vol. 4. P. 923–931.
2. Valldor M. Syntheses and structures of compounds with YBaCo_4O_7 -type structure / *Solid State Sci.* 2004. Vol. 6. P. 251–266.
3. Козеева Л. П., Подберезская Н. В., Смоленцев А. И. и др. Кристаллическая структура кобальтата $\text{LuBaCo}_4\text{O}_7$ / *Журн. структур. химии.* 2008. Т. 49. № 6. С. 1108–1114.
4. Wong-Ng W., Xie W., Yan Y., et al. Structural and thermoelectric properties of BaRCo_4O_7 ($R = \text{Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu}$) / *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 110. P. 113706-1–113706-8.
5. Karppinen M., Yamauchi H., Otani S., et al. Oxygen Non-stoichiometry in $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$: Large Low-Temperature Oxygen Absorption/Desorption Capability / *Chem. Mater.* 2006. Vol. 18. P. 490–494.
6. Kadota S., Karppinen M., Motohashi T., Yamauchi H. R-Site Substitution Effect on the Oxygen-Storage Capability of $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ / *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 6378–6381.
7. Алексеев А. В., Каменева М. Ю., Козеева Л. П. и др. Структурный фазовый переход в кобальтате $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ при изменении содержания кислорода по данным рентгеновской дифракции на синхротронном излучении / *Известия РАН. Сер. физ.* 2013. Т. 77. № 2. С. 173–176.
8. Chmaissem O., Zheng H., Hug A., et al. Formation of CoO_6 octahedra and tetrahedra in $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8,1}$ / *J. Solid State. Chem.* 2008. Vol. 181. P. 664–672.
9. Jia Y., Jiang H., Valkeapää M., et al. Oxygen Ordering and Mobility in $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ / *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131. P. 4880–4883.
10. Jia Y., Jiang H., Valkeapää M., et al. Geometrical analysis of superstructures in $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8,5}$ by electron diffraction / *Sol. St. Ionics.* 2011. Vol. 204–205. P. 7–12.
11. Waerenborgh J. C., Tsipis E. V., Pereira L. C. J., et al. Magnetization, Mössbauer and isothermal dilatometric behavior of oxidized $\text{YBa}(\text{Co, Fe})_4\text{O}_{7+\delta}$ / *Dalton Trans.* 2012. Vol. 41. P. 667–678.
12. Manuel P., Chapon L. C., Radaelli P. G., et al. Magnetic Correlations in the Extended Kagome YBaCo_4O_7 Probed by Single Crystal Neutron Scattering / *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 103. P. 037202-1–037202-4.
13. Подберезская Н. В., Козеева Л. П., Каменева М. Ю. и др. Уточнение состава и структуры кристаллов

- $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{7+\delta}$ / Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 459 – 469.
14. **Подберезская Н. В., Смоленцев А. И., Козеева Л. П. и др.** Иттрий-барий гептаоксокобальтат $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$: уточнение структуры и состава / Кристаллография. 2013. Т. 58. № 4. С. 598 – 602.
15. Bruker AXS Inc. (2004) APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.14) Bruker Advanced X-ray solution, Madison, USA, 1984. P. 64.
16. **Sheldrick G. M.** SHELX97 Release 97_2. University of Göttingen, Germany, 1998.