

УТОЧНЕННЯ СТРУКТУРИ СПОЛУКИ (Sr₈Ca₆)Cu₂₄O₄₁ МЕТОДОМ ПОРОШКУ

Заремба О.І., Аксельруд Л.Г., Гладішевський Р.Є.

Львівський національний університет імені Івана Франка
oksana.romaniv@yahoo.com

Складні купрати складу $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$, де M - в основному Sr та/або Ca, які характеризуються шаруватою структурою, є нетиповими оксидними надпровідниками. Одним із представників цієї серії є сполука $(Sr_8Ca_6)Cu_{24}O_{41}$ ($m = 7, n = 10$). Синтез цього купрату проведено нами твердотільною реакцією із відповідних кількостей карбонатів Sr і Ca та оксиду CuO у дві стадії. Для розкладу карбонатів суміш витримували при температурі 920°C на повітрі впродовж 24 год. (швидкість нагрівання становила 25°/хв), а після охолодження до кімнатної температури перетирали та пресували у таблетки. Другим етапом синтезу було спікання при температурі 920-980°C впродовж доби в атмосфері повітря.

$(Sr_8Ca_6)Cu_{24}O_{41}$ кристалізується з композитною структурою, яку можна описати просторовою групою $Ccsm$ ($a \approx 11,4, b \approx 12,9$ і $c \approx 27,4$ Å). Структура містить шари складу CuO_2 , які побудовані з ізольованих одинарних прямих ланцюжків із квадратів CuO_4 зі спільними сторонами, що чергуються з шарами складу Cu_2O_3 , в яких квадрати CuO_4 з'єднуються між собою також за рахунок спільних сторін, однак формують нескінченні зигзагоподібні ланцюжки, які в свою чергу поєднуються вершинами квадратів. Два види шарів атомів Cu та O розділені третім видом шару, що складається з рядів атомів Sr та Ca. Шари мають прямокутну плоску групу симетрії $c2mm$. Структуру цієї сполуки можна також розглядати і як композитну неспіввимірну, що складається з двох підґраток. Їхні структури можна описати ромбічною центросиметричною просторовою групою $Fmmm$, або її нецентросиметричними варіантами $Fmm2$ і $F222$. 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).

Уточнення структурних параметрів проведено нами як у тривимірному, так і в чотиривимірному просторі на основі рентгенівських дифракційних даних від полікристалічного зразка методом Рітвельда за допомогою програм DBWS та WinCSD. Вихідні моделі для структурних уточнень у три- та чотиривимірному просторі були взяті з робіт. Для повного визначення кристалічної структури використано масив дифракційних даних, одержаний на автоматичному дифрактометрі HZG-4a (проміння Cu K α). Кількість уточнюваних координатних і теплових параметрів атомів у структурі $M_{14}Cu_{24}O_{41}$ з просторовою групою $Ccsm$ була 39, тоді як у випадку чотиривимірного простору - лише 11.

Уточнені параметри елементарної комірки в просторовій групі $Ccsm$ становлять $a = 11,377(1), b = 12,983(1), c = 27,395(2)$ Å, а в надгрупі $P:F222:-1-11$ - $a = 11,3745(7), b = 12,9798(9), c_1 = 2,7493(4), c_2 = 3,9132(3)$ Å, $q = 0,7026$. 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. Міжатомні відстані Sr(Ca)-O змінюються в залежності від четвертої координати структури в межах 2,16-3,19 Å, що свідчить про можливу модуляцію заповнення положень M атомами Sr та Ca. Відношення параметрів c_1/c_2 є значенням вектора модуляції q композитної неспіввимірної структури. Слід зауважити, що ідеальне значення вектора модуляції $q = c_1/c_2 = 1/\sqrt{2}$. У випадку апроксимації $q = 0,7$, тобто співвимірності обидвох підкомірок при $c = 10c_1 = 7c_2$, одержуємо надструктуру з просторовою групою $Ccsm$.