

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра неорганической химии

Тябликов Олег Александрович

Новый гомологический ряд анион-дефицитных перовскитов

$A_nB_nO_{3n-2}$ со структурой кристаллографического сдвига

/Специальность 02.00.01 – Неорганическая химия/

/Специальность 02.00.21 – Химия твёрдого тела/

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н., профессор Антипов Е.В.

к.х.н., профессор Абакумов А.М.

Содержание

1. Введение.....	5
2. Обзор литературы.....	6
2.1. Структура перовскита.....	6
2.2. Анион-дефицитные перовскиты.....	8
2.2.1. Соединения $A_nB_nO_{3n-1}$	9
2.2.1.1. Соединения $A_nB_nO_{3n-1}$ ($n = 1, ABO_2$).....	10
2.2.1.2. Соединения $A_nB_nO_{3n-1}$ ($n \geq 2$).....	11
2.2.1.2.1. Упорядочение типа «квадрат-октаэдр».....	11
2.2.1.2.2. Упорядочение типа «тетраэдр-октаэдр», структура браунмиллерита ..	13
2.2.1.2.3. Тетрагонально-пирамидальный каркас.....	16
2.2.1.3. Анион-дефицитные перовскитоподобные соединения на основе Fe.....	18
2.2.2. Плоскости КС как способ упорядочения анионных вакансий.....	22
2.3. Структуры когерентного срастания на основе структуры перовскита.....	24
2.3.1. T -, T' -, T^* -фазы.....	25
2.3.2. Гомологический ряд Раддлесдена-Поппера с общей формулой $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$	27
2.3.3. Гомологический ряд Диона-Якобсона с общей формулой $A'A_{n-1}B_nX_{3n+1}$	30
2.3.4. Гомологический ряд с общей формулой $A_nB_nO_{3n+2}$	32
2.3.5. Фазы Ауривиллиуса с общей формулой $Bi_2A_{n-1}B_nO_{3n+3}$	34
2.4. Перовскитоподобные структуры КС.....	38
2.4.1. Перовскитоподобные структуры КС в системе Pb-Mn-O.....	39
2.4.2. Перовскитоподобные структуры КС в системе Pb-Fe-O.....	40
2.4.3. Перовскитоподобные структуры КС в системе Pb-Ba-Fe-O.....	42
2.5. Выводы из обзора литературы и постановка задачи.....	45
3. Экспериментальная часть.....	47
3.1. Исходные вещества.....	47
3.2. Методы синтеза.....	47
3.2.1. Керамический метод синтеза.....	47
3.2.2. Цитратный метод синтеза.....	47
3.3. Методы исследования.....	48
3.3.1. Порошковая рентгеновская дифракция.....	48
3.3.2. Порошковая нейтронная дифракция.....	49
3.3.3. Уточнение кристаллических структур.....	49

3.3.4. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА).....	49
3.3.5. Электронная дифракция (ЭД), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ЭМВР), HAADF-STEM, STEM-EELS.....	50
3.3.6. Мессбауэровская спектроскопия.....	50
3.3.7. Метод валентности связи.....	51
3.3.8. Магнитные измерения.....	51
4. Результаты.....	52
4.1. Синтез и исследование соединений с общей формулой $A_nB_nO_{3n-2}$ ($n = 4$).....	52
4.1.1. Синтез и рентгенофазовый анализ соединений $PbBaBB'O_5$ ($B, B' = Fe, Ga, Al, Cr, Sc, Co$).....	52
4.1.2. Структурная модель $PbBaFeCoO_5$	52
4.2. Синтез и исследование соединений с общей формулой $A_nB_nO_{3n-2}$ ($n = 5$).....	56
4.2.1. Синтез и исследование соединения $Pb_2Ba_2BiFe_5O_{13}$	56
4.2.2. Синтез La- и Nd-содержащих соединений $A_5B_5O_{13}$	68
4.2.3. Синтез соединений состава $(Pb,Bi)_3Ba_2Fe_{5-x}M_xO_{13}$ ($M = Mg, Sc, Ti, In; x = 1\div 3$).....	69
4.2.3.1. Синтез и исследование соединений состава $(Pb,Bi)_3Ba_2Fe_4MO_{13}$ ($M = Sc, Ti, In$).....	69
4.2.3.1.1. Электронно-микроскопическое исследование.....	70
4.2.3.1.2. Исследование структурных трансформаций при различных температурах.....	71
4.2.3.1.3. Мессбауэровская спектроскопия.....	73
4.2.3.1.3.1. $Pb_{2,9}Ba_{2,1}Fe_4TiO_{13}$	73
4.2.3.1.3.2. $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$	74
4.2.3.1.4. Уточнение кристаллических структур.....	75
4.2.3.1.4.1. $Pb_{2,9}Ba_{2,1}Fe_4TiO_{13}$	75
4.2.3.1.4.2. $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$	78
4.2.3.2. Синтез и исследование соединений состава $(Pb,Bi)_3Ba_2Fe_2M_3O_{13}$ ($M = Mg, Sc, Ti$).....	83
4.2.3.2.1. Кристаллическая структура соединения $Pb_3Ba_2Fe_2Sc_2TiO_{13}$	84
4.3. Синтез и исследование соединений с общей формулой $A_nB_nO_{3n-2}$ ($n = 6$).....	92
4.3.1. Кристаллическая структура $Pb_{1,5}Ba_{2,5}Bi_2Fe_6O_{16}$	93
4.3.2. Кристаллическая структура $Pb_{3,8}Bi_{0,2}Ba_2Fe_{4,2}Ti_{1,8}O_{16}$	99
4.4. Магнитные свойства соединений ряда $A_nB_nO_{3n-2}$	104
4.4.1. Магнитные свойства $Pb_2Ba_2BiFe_5O_{13}$	104
4.4.2. Магнитные свойства $Pb_{1,5}Ba_{2,5}Bi_2Fe_6O_{16}$	106

4.4.3. Магнитные свойства $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$	106
4.4.4. Магнитные свойства $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$	107
5. Обсуждение результатов.....	110
6. Выводы.....	120
7. Список литературы.....	121
Приложение.....	131
Благодарности.....	140

1. Введение.

Получение новых материалов с заданными свойствами является одним из важнейших направлений научных исследований в настоящее время. Оксидные соединения со структурой перовскита хорошо зарекомендовали себя в современной технике. Среди перовскитных соединений встречаются материалы, обладающие самыми разнообразными свойствами: фотокаталитическими, диэлектрическими, различными магнитными, люминесцентными свойствами, ионной проводимостью и различными комбинациями этих свойств, что определяет их широкое применение в современных технологиях. Такое разнообразие свойств перовскитных соединений обусловлено большой гибкостью перовскитной структуры по отношению к различным модификациям структуры и состава. К настоящему времени соединения со структурой стехиометрического перовскита ABO_3 изучены очень подробно, однако, создание материалов зачастую требует получения соединений с составом и структурой отличными от идеального перовскита. Модификация структуры перовскита возможна несколькими способами: например, путём формирования различных типов катионных/анионных вакансий с последующим их упорядочением и образованием слоистых структур; образованием структур срастания с различными структурными блоками, изменением состава. Такие преобразования структуры перовскита значительно расширяют границы поиска новых соединений с определёнными функциональными свойствами. Таким образом, расширение указанных подходов и возможностей модификации структуры перовскита является актуальной научной задачей в настоящее время.

Целью данной работы являлся синтез новых анион-дефицитных перовскитоподобных соединений со структурой кристаллографического сдвига (КС), определение кристаллической структуры, структурных превращений и физико-химических свойств полученных соединений.

В данной работе описывается открытие нового гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$, исследование структуры соединений данного ряда, закономерностей образования и свойств в зависимости от состава.

2. Обзор литературы.

2.1. Структура перовскита.

Перовскит – это минерал состава CaTiO_3 , одна из полиморфных модификаций которого имеет кубическую симметрию. Общую формулу соединений, относящихся к данному структурному типу, можно записать как ABX_3 , где В-катионы занимают позиции в октаэдрах BX_6 , а А-катион располагается в пустотах каркаса из октаэдров, соединённых вершинами. В качестве анионов в соединениях со структурой перовскита могут выступать О, F, Cl, Br, I (SrTiO_3 , KZnF_3 , CsGeCl_3 , CsHgBr_3 , CsSnI_3). Из условия электронейтральности, для перовскитов с одновалентным анионом (F, Cl, Br, I) А-катионы должны быть однозарядными, а В-катионы – двухзарядными. Для кислородных соединений со структурой перовскита ABO_3 сумма зарядов А- и В-катионов должна быть равна 6, что значительно расширяет валентные возможности для комбинации А- и В-катионов: (1 + 5), (2 + 4), (3 + 3), поэтому в дальнейшем будут рассматриваться только кислород-содержащие соединения со структурой перовскита.

На **Рис. 1 (слева)** изображена элементарная ячейка перовскита CaTiO_3 . Параметр элементарной ячейки составляет $\sim 3.9\text{Å}$. В вершинах куба располагаются катионы Ti^{4+} , каждый из которых находится в октаэдре из анионов O^{2-} . Атом Са занимает кубооктаэдрическую позицию в центре элементарной ячейки. Структуру перовскита также можно представить в виде чередования слоёв состава СаО и TiO_2 вдоль оси 4-ого порядка.

Для идеального перовскита длина граневой диагонали (для удобства поместим в начало координат атом О как показано на **Рис. 1**) $2R_X + 2R_A$, в предположении, что ионы – несжимаемые сферы, должна быть равна длине ребра кубической ячейки, умноженной на $\sqrt{2}$, то есть $\sqrt{2}(2R_X + 2R_B) = 2R_X + 2R_A$. В реальных структурах из-за различий в размерах катионов и анионов это равенство выполняться не будет, но оно может быть преобразовано в отношение, известное как фактор толерантности или фактор Гольдшмидта: $t = \frac{R_X + R_A}{\sqrt{2}(R_X + R_B)}$. Для идеальных или близких к идеальным структур $t = 1$. Для остальных структур он может принимать значения как > 1 (KNiF_3 , $t = 1.021$), так и < 1 (RbCdF_3 , $t = 0.909$). Считается, что соединение может кристаллизоваться в структурном типе перовскита, если t принимает значения от ~ 0.75 до ~ 1.15 . [1,2]

Несмотря на то, что идеальная структура перовскита имеет кубическую симметрию, большинство соединений с перовскитоподобной структурой имеют симметрию ниже кубической. Отклонение от кубической структуры может быть связано с

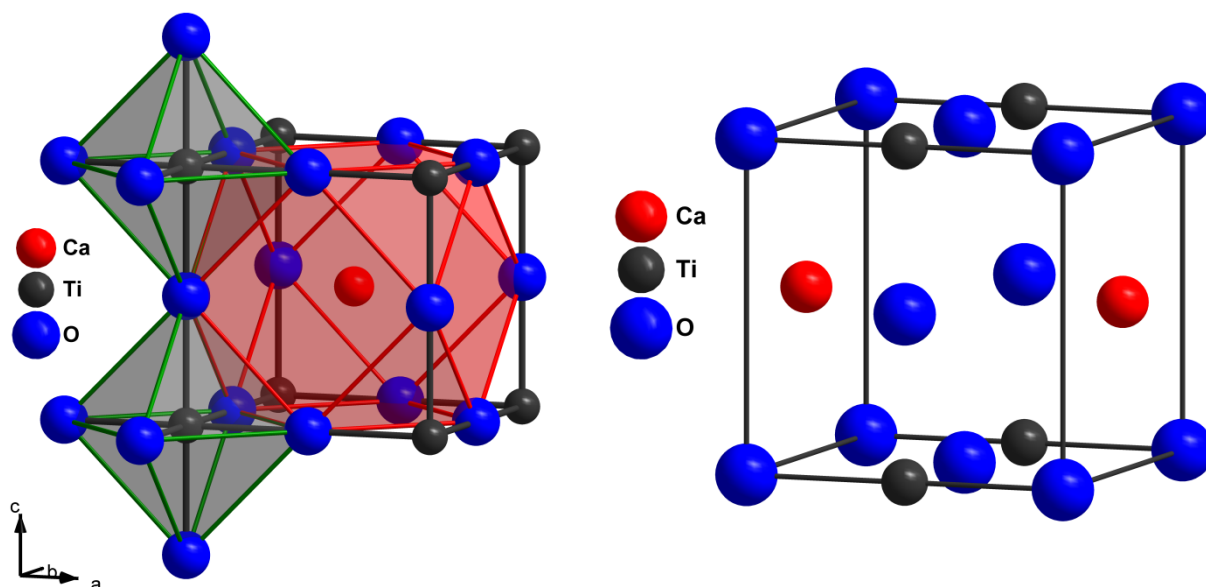


Рис. 1. Элементарная ячейка перовскита CaTiO_3 . Слева: в вершину элементарной ячейки помещён В-катион; справа: в начало координат помещён атом О. [1]

различными факторами. Например, несоответствие размера А-катиона кубооктаэдрической пустоте в каркасе октаэдров VO_6 может вызывать кооперативный поворот октаэдров друг относительно друга в различных направлениях, что приводит к понижению симметрии от кубической до тетрагональной, ромбической, ромбоэдрической или моноклинной, например, в случае CaMnO_3 [3] наблюдается ромбическое искажение структуры перовскита.

Другой причиной искажения структуры перовскита является электронная конфигурация В-катионов. Так, вследствие изменения характера расщепления орбиталей в октаэдрическом поле (проявление эффекта Яна-Теллера) возможны различные структурные искажения. Они характерны для катионов с электронной конфигурацией d^4 в высокоспиновом состоянии, d^7 в низкоспиновом и d^9 . Так как эффект Яна-Теллера часто приводит к растяжению или сжатию октаэдра вдоль одного из направлений, то есть удлинению или укорачиванию связей в октаэдре относительно других. Как правило, реализуется искажение по, так называемой, Q2 моде (два длинных – два средних – два коротких расстояния). Однако существуют примеры Q3 искажений (два длинных – четыре коротких), для которых реализуется тетрагональное искажение кубической структуры, например, KCuF_3 [4,5] (пр. гр. $I4/mcm$). Возможны и более сложные варианты искажений.

Спиновое состояние катиона также может влиять на структуру. Например, низкотемпературная модификация LaCoO_3 характеризуется ромбоэдрическим искажением (пр. гр. $R\bar{3}c$) исходной кубической структуры перовскита при низкоспиновом состоянии

Co^{3+} . В процессе нагрева часть кобальта переходит из низкоспиновой конфигурации $t_{2g}^6 e_g^0$ в высокоспиновую $t_{2g}^4 e_g^2$, происходит смещение атомов кислорода (длина связи $\text{Co}(\text{HS})\text{-O}$ увеличивается, а длина связи $\text{Co}(\text{LS})\text{-O}$ уменьшается), слегка смещается из центра позиции атом La, что приводит при достижении температуры 668 К к понижению симметрии от $R\bar{3}c$ до $R\bar{3}$. [6]

В качестве примеров, иллюстрирующих многообразие пространственных форм перовскитоподобных соединений, можно привести следующие соединения с разными катионами в А- и В- позициях. Соединение SrTiO_3 представляет собой кубический перовскит с параметром $a = 3.905\text{\AA}$ и пространственной группой $Pm\bar{3}m$. При замене Sr на Ba (BaTiO_3), может образоваться тетрагональный перовскит с пространственной группой $P4mm$ и параметрами $a = 3.994\text{\AA}$ и $c = 4.033\text{\AA}$. Соединение BiFeO_3 кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии с пространственной группой $R3c$ и параметрами $a = 5.577\text{\AA}$ и $c = 13.860\text{\AA}$. При замене Bi на La происходит образование ромбического перовскитоподобного соединения LaFeO_3 , пространственная группа $Pbnm$, $a = 5.557\text{\AA}$, $b = 5.565\text{\AA}$, $c = 7.854\text{\AA}$. Возможны и другие вариации как в катионных, так анионных позициях, которые приводят к различным отклонениям от идеальной кубической структуры перовскита. Так, возможно образование гексагональных (BaNiO_3 , $P6_3/mmc$, $a = 5.629\text{\AA}$, $c = 4.811\text{\AA}$) и моноклинных (CsNbO_3 , $P2_1/c$, $a = 5.148\text{\AA}$, $b = 15.890\text{\AA}$ и $c = 9.143\text{\AA}$, $\beta = 93.30^\circ$) структур семейства перовскитов. [7–12]

Перовскитоподобные структуры, имеющие более низкую симметрию по отношению к идеальной, могут представлять интерес с точки зрения их магнитных и диэлектрических свойств, например, среди них встречаются сегнетоэлектрики (BaTiO_3) [2], антисегнетоэлектрики (PbZrO_3) [13], а также ферромагнетики ($\text{LaMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ [14], BaFeO_3 [15]) и антиферромагнетики (CaCrO_3) [16].

2.2. Анион-дефицитные перовскиты.

К анион-дефицитным перовскитам относятся соединения с общей формулой $\text{ABO}_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 1$). Анионная нестехиометрия в данных соединениях может реализовываться различными способами:

- 1) изменением типа сочетания координационных полиэдров В-катионов, например, при появлении в каркасе из октаэдров, соединённых через общие вершины, слоёв с октаэдрами, соединёнными через общие рёбра;

- 2) изменением типа координационного полиэдра, то есть понижением координационного числа (КЧ) В-катиона (-ов).

На практике, чаще встречаются примеры, соответствующие второму способу, например, соединения $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ (см. **Раздел 2.2.1.2.1**).

Второй способ реализации анионных вакансий в структуре, как правило, обусловлен изменением средней степени окисления В-катиона (-ов) в структуре. Это может быть как частичное восстановление В-катиона с изменением характерного координационного окружения ($\text{SrFeO}_{2.5}$), так и гетеровалентное замещение В-катиона на катион В' с меньшей степенью окисления, который формирует вокруг себя другое окружение.

Основным параметром, характеризующим анион-дефицитные перовскиты, является параметр δ , отвечающий числу (концентрации) анионных вакансий. По величине данного параметра можно разделить анион-дефицитные перовскиты на два основных класса:

- 1) разупорядоченные анион-дефицитные перовскиты ($\delta < 0.1$);
- 2) упорядоченные анион-дефицитные перовскиты ($0.1 \leq \delta \leq 1$).

Первый класс характеризуется случайным характером расположения анионных вакансий, то есть вакансии присутствуют в структуре в качестве точечных или протяжённых дефектов. Такие соединения используются как ионные проводники, ионные мембраны и т.д., однако со структурной точки зрения они очень близки перовскиту ABO_3 .

При концентрациях анионных вакансий $\delta > 0.1$, распределение анионных вакансий носит, как правило, упорядоченный характер. Вакансии зачастую упорядочиваются вдоль определённых кристаллографических направлений с образованием анион-дефицитных слоёв, которые чередуются со слоями, относящимися к структурному типу перовскита ABO_3 .

Характер упорядочения анионных вакансий, а также возможность изменения катионного состава в широких пределах, открывает большие возможности для получения разнообразных слоистых упорядоченных анион-дефицитных перовскитов.

2.2.1. Соединения $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-1}$.

Для данного семейства анион-дефицитных перовскитов выделяются две основных группы в зависимости от индекса n :

- 1) $n = 1$, соединения с общим составом ABO_2 ($\delta = 1$);
- 2) $n \geq 2$, соединения с общим составом $A_2B_2O_5 + (n-2)ABO_3$ ($\delta \leq 0.5$), то есть увеличение индекса n (убывание параметра δ) соответствует добавлению к анион-дефицитному блоку дополнительного блока со структурой перовскита. При этом член с $n = \infty$ соответствует стехиометрическому перовскиту.

Рассмотрим каждый из случаев более подробно.

2.2.1.1. Соединения $A_nB_nO_{3n-1}$ ($n = 1, ABO_2$).

Перовскитоподобные соединения, в которых кислородный коэффициент равен 2 ($\delta = 1$), что соответствует общей формуле ABO_2 , называются «*infinite-layer structures*» (бесконечно слоистые структуры). Эти соединения можно получить удалением из структуры перовскита ABO_3 1/3 атомов кислорода таким образом, что каркас из октаэдров, соединённых через общие вершины, который представляет собой чередование слоёв AO и BO_2 , преобразуется в параллельные слои BO_2 , разделённые между собой слоями $A\square$, то есть A -катионов (Рис. 2). Координационное число B -катионов понижается с 6 (октаэдр) до 4 (плоский квадрат). Данные соединения можно также рассматривать как крайнюю степень восстановления исходной структуры перовскита ABO_3 , так как дальнейшее восстановление нарушает связность полиэдров в рамках каждого слоя. Существует ряд соединений, относящихся к данному структурному типу. Как правило, эти соединения содержат одно- или двухзарядный B -катион, для которого характерна квадратная координация, в основном, это купраты и никелаты РЗЭ и ЩЗЭ: $SrCuO_2$ [17], $Sr_{1-x}Ln_xCuO_2$ [18], $LaNiO_2$ [19]. Однако среди них известны и ферриты, например $SrFeO_2$ [20]. Координационное окружение A -катионов при переходе от структуры перовскита к ABO_2 понижается от 12 до 8, что соответствует тетрагональной призме, вытянутой вдоль оси c .

Соединения данного класса получают либо восстановлением их аналогов, соответствующих структуре стехиометрического перовскита ($LaNiO_3$, $SrFeO_3$), либо из простых оксидов с

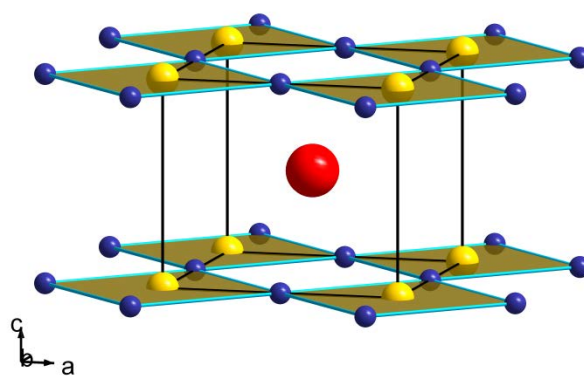


Рис. 2. Структура $SrCuO_2$. [20]

применением высокого давления (SrCuO_2).

Примеры Fe-содержащих и Ni-содержащих соединений будут рассмотрены ниже, так как они будут включать также промежуточные фазы с $1 \leq \delta \leq 0$. (см **Разделы 2.2.1.2.1, 2.2.1.3**)

2.2.1.2. Соединения $A_nB_nO_{3n-1}$ ($n \geq 2$).

Структуру соединений с общей формулой $A_nB_nO_{3n-1}$ рассмотрим на примере $n = 2$ ($A_2B_2O_5$), при увеличении индекса n структура $A_2B_2O_5$ дополняется $(n - 2)$ числом перовскитных слоёв ABO_3 с образованием слоистой структуры. Параметр δ для данных соединений принимает значения от 0 до 0.5.

Кристаллическая структура анион-дефицитных перовскитов состава $A_2B_2O_5$ может быть реализована двумя способами:

- 1) чередование 4-х и 6-ти координированных В-катионов с их послойным упорядочением;
- 2) каркас из тетрагональных пирамид, образованный из исходного октаэдрического каркаса удалением $1/6$ части атомов кислорода, что соответствует понижению координационного числа В-катиона с 6 до 5.

2.2.1.2.1. Упорядочение типа «квадрат-октаэдр».

К соединениям $A_2B_2O_5$, в которых В-катионы занимают позиции с КЧ = 4 и КЧ = 6, послойно упорядоченные вдоль одного из кристаллографических направлений, относятся никель-содержащие сложные оксиды РЗЭ, например $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$, $\text{La}_2\text{NiCoO}_5$ [21,22]. В данных соединениях по сравнению со структурой перовскита вместо чередования слоёв -АО-ВО₂-АО- вдоль направления $[001]_p$ наблюдается чередование слоёв -АВ-О-ВО-О-АВ- вдоль направления $[110]_p$. Необходимость наличия никеля в данных соединениях обусловлена его склонностью к формированию плоскоквадратного окружения, что видно на примере соединения $\text{La}_2\text{NiCoO}_5$, в котором позиции с КЧ = 4 заняты исключительно катионами никеля, в то время как октаэдрические позиции – катионами кобальта. Для соединений $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ возможно «внедрение» более одного перовскитного блока между слоями с квадратнокоординированными В-катионами, это приводит к образованию гомологического ряда с общей формулой $\text{La}_n\text{Ni}_n\text{O}_{3n-1}$, где $(n - 1)$ – число слоёв со

структурой перовскита. В работах [21,23] рассматривается постепенное восстановление соединения LaNiO_3 (формально оно относится к данному гомологическому ряду с $n = \infty$) с образованием двух фаз с различной толщиной перовскитного блока между слоями NiO с квадратной координацией Ni , отвечающими составам $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ и $\text{La}_4\text{Ni}_4\text{O}_{11}$, которые являются вторым и четвёртым членами гомологического ряда $\text{La}_n\text{Ni}_n\text{O}_{3n-1}$, соответственно. Соединение LaNiO_3 [21,23] можно получить целым рядом способов: соосаждением нитратов с последующим отжигом [24], цитратным методом [25] и т.д. Авторами [26] был получен ряд соединений LaNiO_{3-x} ($0 \leq x \leq 0.5$) постепенным восстановлением LaNiO_3 в вакуумированной ампуле в присутствии порошка алюминия. Варьируя соотношение $\text{LaNiO}_3:\text{Al}$, им удалось синтезировать ряд соединений с $x = 0.08, 0.25, 0.35, 0.4, 0.46, 0.5$. Если выразить формулу гомологического ряда $\text{La}_n\text{Ni}_n\text{O}_{3n-1}$ через параметр δ , то она преобразуется в $\text{LaNiO}_{3-\delta}$, где $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5, \text{La}_3\text{Ni}_3\text{O}_8, \text{La}_4\text{Ni}_4\text{O}_{11}$ соответствуют значениям 0.5, 0.33, 0.25. Катионы никеля в данных соединениях находятся в формальных степенях окисления +2, +2.33, +2.5.

Структура второго члена ($\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$) может быть представлена как последовательное чередование слоёв QOQO вдоль $[110]_p$, где Q – слои с плоскочастной координацией катионов Ni , а O – с октаэдрической координацией (Рис. 3, [27]). Структуру четвёртого гомолога ($\text{La}_4\text{Ni}_4\text{O}_{11}$) можно представить чередованием QOOOQOOO. Авторы [28] на основании структурного уточнения и спектроскопии XAFS (X-Ray absorption fine structure) утверждают, что в данных соединениях реализуется смешанная степень окисления Ni , и катионы Ni^{3+} занимают позиции только в октаэдрическом слое, в то время как катионы Ni^{2+} представлены в плоскочастной координации.

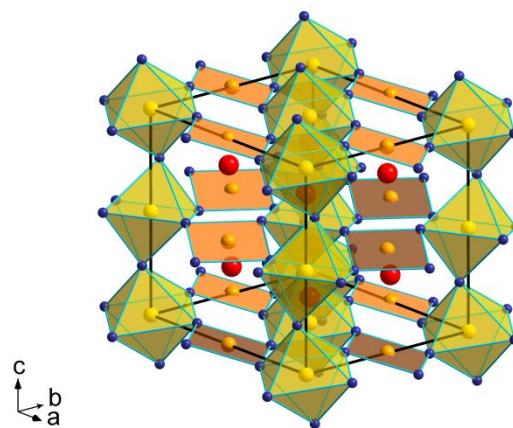


Рис. 3. Структура $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$. [27]

Авторами [29] было показано, что в Ni -содержащих перовскитоподобных оксидах возможна стабилизация катионов Ni^{2+} в плоскочастной конфигурации. Однако следует отметить, что одновалентная форма никеля является неустойчивой для оксидных соединений и может быть получена только восстановлением в узком интервале температур в условиях агрессивной восстановительной среды.

Все перечисленные примеры относились к случаю, когда один слой с квадратной координацией чередовался с $(n - 1)$ слоями с октаэдрической, однако, если вместо катиона

La взять другой РЗЭ катион, например Pr или Nd, то возможно образование соединений, относящихся к другому гомологическому ряду с общей формулой $\text{Ln}_{m+n}[\text{Ni}^{3+}\text{O}_{6/2}]_m[\text{Ni}^+\text{O}_{4/2}]_n$ [30], в структурах которого чередуются m октаэдрических слоёв и n слоёв с квадратной координацией вдоль направления [110] исходной перовскитной структуры [30]. В данной классификации соединение $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ является $m = 1$, $n = 1$ членом, $\text{La}_3\text{Ni}_3\text{O}_8$ – $m = 2$, $n = 1$ членом, $\text{Ln}_3\text{Ni}_3\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) – $m = 1$, $n = 2$ членом, а $\text{La}_4\text{Ni}_4\text{O}_{11}$ $m = 3$, $n = 1$ членом. Авторами [30] были исследованы соединения $\text{LnNiO}_{3-\delta}$, где $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$. Данные соединения были получены восстановлением из перовскитных фаз LnNiO_3 . $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ был синтезирован восстановлением из LaNiO_3 с образованием промежуточной фазы $\text{La}_3\text{Ni}_3\text{O}_8$, в то время как PrNiO_3 и NdNiO_3 могут быть восстановлены до $\text{Pr}_3\text{Ni}_3\text{O}_7$ и $\text{Nd}_3\text{Ni}_3\text{O}_7$, соответственно.

Таким образом, восстановление перовскита состава LnNiO_3 приводит к образованию анионных вакансий так, что часть катионов Ni оказывается в квадратной координации, а другая часть – в октаэдрической.

2.2.1.2.2. Упорядочение типа «тетраэдр-октаэдр», структура браунмиллерита.

Помимо чередования квадрат-октаэдр для соединений $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-1}$ упорядочение анионных вакансий может быть реализовано путём чередования слоёв тетраэдрически- и октаэдрически-координированных В-катионов. Так же, как и в предыдущем случае при переходе от стехиометрического перовскита к семейству $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-1}$, в случае $n = 2$ удаляется 1/6 часть атомов кислорода ($\delta = 0.5$). При этом также наблюдается чередование слоёв с 4-х и 6-ти координированными В-катионами. Однако в случае чередования тетраэдр-октаэдр, в отличие от чередования квадрат-октаэдр, изменяется направление упорядочения, а следовательно, и состав слоёв. Данные соединения можно представить как чередование слоёв -АО-ВО₂-АО-В'О-АО-ВО₂-АО- вдоль [001]_p (Рис. 4а). Соединения семейства $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-1}$ с $n = 2$ ($\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_5$), в котором наблюдается послойное чередование тетраэдров В'О₄ и октаэдров ВО₆ вдоль [001]_p, называются браунмиллеритами по названию минерала браунмиллерита состава $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ [31]. Следует отметить, что для соединений данного класса с несколькими (или одним) типами В-катионов возможно послойное упорядочение катионов, которое определяется склонностью к формированию вокруг себя либо тетраэдрического, либо октаэдрического окружений. По аналогии с предыдущим семейством, в котором наблюдалось чередование квадрат-октаэдр (см.

Раздел 2.2.1.2.1), увеличивая число октаэдрических слоёв между тетраэдрическими, можно получить семейство анион-дефицитных перовскитов с общей формулой $A_nB_nO_{3n-1}$, где $(n - 1)$ – число октаэдрических слоёв. Параметры элементарной ячейки для членов данного ряда можно выразить, как $a \approx \sqrt{2}a_p, b \approx (n + 2)a_p, c \approx \sqrt{2}a_p$, где a_p – параметр кубической перовскитной субъячейки. Обычно, экспериментально ряд ограничивается членами с $n = 2, 3, 4$, так как синтез высших членов связан с длительными отжигами и обычно приводит к получению неупорядоченных структур срастания и меньших членов семейства [1]. Вторым членом ряда является соединение со структурой браунмиллерита (**Рис. 5**). Чередование различных слоёв можно схематически записать, как $TO'T'O$, где T – слой тетраэдров, а O – октаэдров, T' – слой тетраэдров с противоположной ориентацией тетраэдров относительно тетраэдров в слое T . В браунмиллерите Ca_2AlFeO_5 октаэдрические позиции заняты катионами Fe^{3+} , в то время как тетраэдрические только катионами Al^{3+} . К представителям данного семейства анион-дефицитных перовскитов с $n = 3$ ($TOOT'O$) относятся $Ca_3Fe_2TiO_8$, $Ca_2LaFe_3O_8$ [32], а также $Ba_3In_2HfO_8$ [33], в качестве примера $n = 4$ члена ($TOOOT'O$) можно привести соединение $Ca_4Fe_2Ti_2O_{11}$ [34]. Известны также соединения, в которых в рамках одной структуры наблюдается чередование тетраэдрических слоёв с различными по толщине октаэдрическими блоками. К ним относятся $Ca_4YFe_5O_{13}$, в котором $n = 2.5$ ($TOTO$) [35], $Ca_7Fe_6TiO_{18}$, где индекс $n = 2.33$ ($TOTOTO$) [1].

Большое разнообразие соединений со структурой браунмиллерита обусловлено тем, что в его структуре реализуются два наиболее распространённых координационных полиэдра катионов второго и третьего периодов (тетраэдр и октаэдр). Это определяет большую гибкость данного структурного к катионным замещениям, кристаллическую структуру и свойства соединений. Браунмиллериты представлены соединениями состава $A_2B_2O_5$ ($A = Ca, Sr, Ba, \dots; B = Al, Sc, Cr, Fe, Ga, In$), например, Ca_2FeAlO_5 ($Ibm2$ [31]), $Ca_2Fe_2O_5$ ($Pcmtn$ [36]), $Sr_2Fe_2O_5$ ($Ibm2$ [37]), $Ba_2In_2O_5$ ($Ibm2$ [38,39]), $Sr_2Co_{1.7}Ga_{0.3}O_5$ ($Icmtt$ [40]), $Ca_2Co_{1.6}Ga_{0.4}O_5$ ($Pnma$, [41]). На **Рис. 4** показана структура браунмиллерита вдоль направления $[001]$, иллюстрирующая чередование слоёв октаэдров (O) и тетраэдров (T, T') с различной ориентацией.

Тетраэдры $B'O_4$ в анион-дефицитном слое связаны между собой через общие вершины и образуют цепочки вдоль оси a ($[110]_p$). Эти цепочки могут иметь две конфигурации: L («левые») и R («правые»), являющиеся зеркальным отражением друг друга. Если при трансляции на вектор $[\bar{1}10]_p$ тетраэдры одной цепочки переходят в тетраэдры другой, то обе цепи имеют одинаковую конфигурацию (обе L или обе R), если

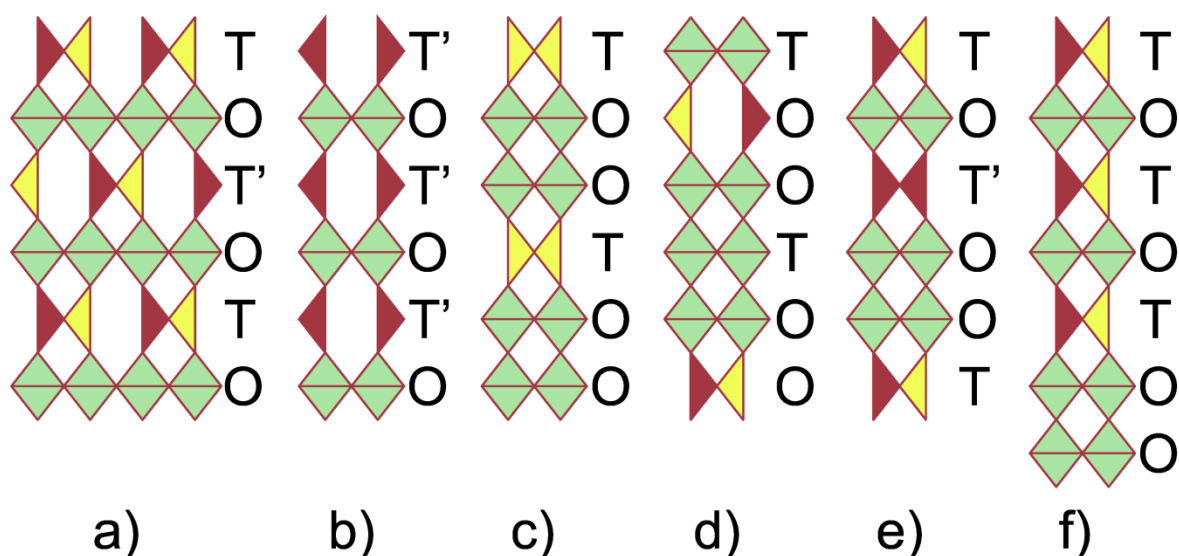


Рис. 4. Схематическое представление структур $A_n B_n O_{3n-1}$ вдоль направления $[001]$: а) браунмиллерит Ca_2FeAlO_5 ($n = 2$) [31]; б) гипотетическое чередование слоёв Т (или Т') в структуре браунмиллерита; в) $A_3B_3O_8$ ($n = 3$); д) $A_4B_4O_{11}$ ($n = 4$); е) $Ca_4YFe_4O_{13}$ ($n = 1.5$) [35]; ф) $Ca_7Fe_6TiO_{18}$ ($n = 1.33$) [1].

нет, то разную (одна L, другая R). При этом не происходит изменения межатомных расстояний, то есть операции симметрии данных преобразований являются операциями симметрии исходной структуры, значит, ориентация цепочек тетраэдров непосредственно связана с симметрией структуры. Существует три наиболее распространённых типа упорядочения цепочек тетраэдров в структуре браунмиллерита:

- 1) полное разупорядочение, характеризующееся наивысшей симметрией для данного типа соединений и пространственной группой $Im\bar{3}m$;
- 2) одинаковая конфигурация всех цепочек тетраэдров и пространственная группа $I2mb$ (**Рис. 5**);
- 3) послойное чередование цепочек с противоположной ориентацией и пространственная группа $Pn\bar{3}m$ (**Рис. 5**).

Однако существуют и другие способы упорядочения цепочек в структуре браунмиллерита, L и R цепи могут упорядочиваться внутри одного слоя тетраэдров $B'O_4$, что приводит к увеличению периодичности структуры вдоль направления a или c ($Ba_2In_2O_5$ [38,39], $Ca_2Fe_2O_5$ [36,42], $Ca_2Co_{1-x}Al_xO_5$ [43]).

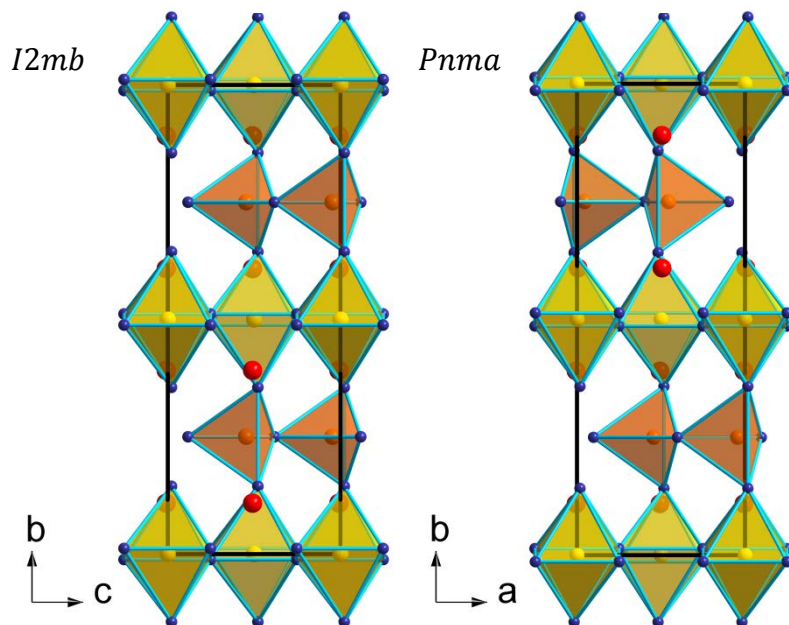


Рис. 5. Структура браунмиллеритов $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ (слева) [31] и $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.2}\text{Ga}_{0.8}\text{O}_5$ (справа) [41].

2.2.1.2.3. Тетрагонально-пирамидальный каркас.

Реализации анионного дефицита в структурах перовскита с $\delta = 0.5$ может осуществляться не только за счёт упорядочения разнокоординированных В-катионов, но и путём понижения координационного числа В-катиона. В этом случае катион переходного элемента находится в тетрагональных пирамидах связанных между собой через общие вершины, образующих трёхмерный каркас аналогично октаэдрическому в структуре стехиометрического перовскита. К данному структурному типу относятся ряд манганитов и купратов ЦЗЭ и РЗЭ: $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ [44], $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ [45,46], $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ [47]. Часто образование данных структур обусловлено наличием в них ян-теллеровского катиона, например, $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ (Cu^{2+} ($3d^9$)) и $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ (Mn^{3+} ($3d^4$)). При этом не происходит образования

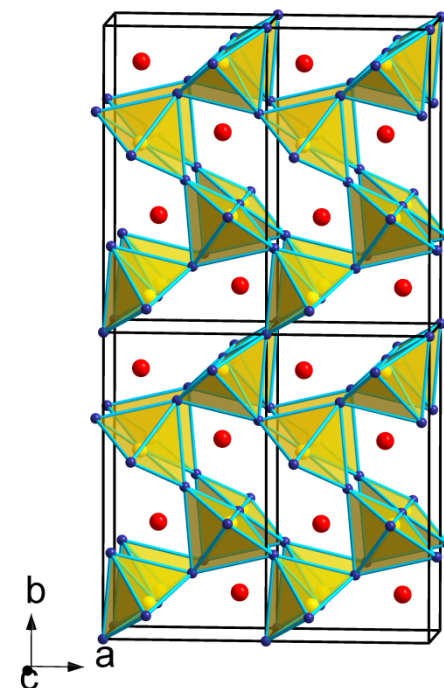


Рис. 6. Структура $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$. [44]

слоистых структур, аналогичных структуре браунмиллерита и $\text{LaNiO}_{3-\delta}$. Структура данных соединений может быть представлена, как структура кубического перовскита, в котором удалён один атом кислорода из октаэдра MnO_6 с образованием искажённых гексагональных каналов, параллельных направлению $[101]_p$ исходной перовскитной структуры, в которых расположены А-катионы [1] (**Рис. 6**). Понижение КЧ В-катиона в данных соединениях приводит к уменьшению КЧ и А-катиона по сравнению со структурой перовскита: с 12 до 7, 8 или 9, что обусловлено возникновением анионных вакансий, а также некоторыми структурными трансформациями (поворот и наклон координационных полиэдров). При этом наблюдается понижение симметрии элементарной ячейки.

Если для соединений $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ реализуется меньшая концентрация анионных вакансий ($0 \leq \delta \leq 0.5$), то образуются соединения, которые можно рассматривать как промежуточные в системе $\text{Ca}_2\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_5 - \text{CaMn}^{4+}\text{O}_3$ ($\text{CaMnO}_{3-\delta}$) [48]. В этих соединениях не все октаэдры исходной перовскитной структуры трансформируются в тетрагональные пирамиды, а катионы марганца находятся в двух различных степенях окисления +3 и +4. Катионы Mn^{3+} ($3d^4$) из-за проявления эффекта Яна-Теллера тяготеют к менее симметричному координационному окружению и занимают позиции в тетрагональных пирамидах, а катионы Mn^{4+} ($3d^3$) могут занимать позиции только в октаэдрах. Так как в CaMnO_3 все катионы Mn находятся в степени окисления +4, а в $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ – +3, то можно сказать, что индекс δ в формуле $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ определяет соотношение $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ в данных соединениях. Данные соединения получают восстановлением из CaMnO_3 в мягких условиях смесью $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ [49]. Варьируя температуру и соотношение $\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}$ можно получить соединения с различными δ . Соединения $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.5$) принадлежат гомологическому ряду $\text{Ca}_n\text{Mn}_n\text{O}_{3n-1}$, структуру которого можно представить чередованием слоёв с октаэдрически-координированным Mn^{4+} и $(n-1)$ слоёв с пирамидальной координацией катионов Mn^{3+} , при $n \rightarrow \infty$ структура соответствует стехиометрическому перовскиту. [49–52]

Как видно, структура анион-дефицитных перовскитов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ кардинальным образом отличается от описанных выше никелатов $\text{LnNiO}_{3-\delta}$. Главным отличием, определяющим структуру в каждом из случаев, является специфический В-катион, то есть выбор В-катиона является основополагающим для реализации того или иного способа упорядочения анионных вакансий. Именно В-катион стабилизирует вокруг себя определённое координационное окружение. Склонность к формированию специфического координационного окружения обусловлена электронным строением В-катиона, что, как

было показано, приводит к структурным упорядочениям катионов в В-подрешётке и разделению разновалентных В-катионов по позициям, что, несомненно, интересно, как со структурной точки зрения, так и с точки зрения свойств данных соединений.

2.2.1.3. Анион-дефицитные перовскитоподобные соединения на основе Fe.

В качестве примера системы, в которой реализуются все вышеперечисленные способы упорядочения анионных вакансий, можно выделить соединения $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0 \div 1$), или $\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n = 1, 2, 4, 8, \infty$). Данная система характеризуется большим набором индивидуальных фаз в указанном диапазоне: значение $\delta = 0$ ($n = \infty$) соответствует стехиометрическому перовскиту SrFeO_3 , при увеличении δ (уменьшении n) образуются соединения $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ ($n = 8, \delta = 0.125$), $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ ($n = 4, \delta = 0.25$), $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($n = 2, \delta = 0.5$), SrFeO_2 ($n = 1, \delta = 1$) [20,53–55].

Структура соединения SrFeO_3 приведена на **Рис. 7** [54]. Оно представляет собой кубический перовскит с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ и параметром элементарной ячейки $a = 3.851(1)\text{Å}$. Кубическая симметрия подтверждает отсутствие каких-либо статических кооперативных ян-теллеровских искажений в структуре, которые можно было бы ожидать для катионов Fe^{4+} ($3d^4$) в октаэдрическом окружении. Данное соединение является антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = 130\text{K}$ [56]. Низкое значение температуры Нееля обусловлено конкурирующими обменными взаимодействиями между ферромагнитным двойным обменом и антиферромагнитным суперобменом, то есть возникновением геликоидальной магнитной структуры [57].

Структура соединения $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ представляет собой анион-дефицитный перовскит, в котором реализуется трёхмерный каркас, состоящий из двумерных слоёв октаэдров FeO_6 и анион-дефицитных слоёв, в которых октаэдры чередуются с тетрагональными пирамидами ($I4/m\bar{3}m$, $a = 10.929(1)\text{Å}$ и $c = 7.698(1)\text{Å}$, **Рис. 7**). Формальная степень окисления Fe в данном соединении +3.75, то есть каждый четвёртый катион железа находится в степени окисления +3, а остальные – в степени окисления +4, что хорошо согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии для данного соединения [54]. Авторами также был проведён расчёт сумм валентных усилий для катионов железа в различных степенях окисления в разных позициях и показано, что позиции в тетрагональных пирамидах занимают катионы Fe^{4+} , что хорошо согласуется с тем, что для ян-теллеровских катионов характерно искажённое координационное окружение.

Структура соединения $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ очень похожа на структуру $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ (Рис. 7). Отличие заключается в том, что октаэдрические слои разделены между собой слоями, в которых катионы железа находятся в тетрагонально-пирамидальной координации ($Cmcm$, $a = 10.974(1)\text{\AA}$, $b = 7.702(1)$, $c = 5.473(1)\text{\AA}$), что обусловлено увеличением параметра кислородной нестехиометрии. Формальная степень окисления железа в данном соединении +3.5. Распределение катионов Fe^{3+} и Fe^{4+} по позициям такое же, как и в предыдущем примере, то есть катионы Fe^{4+} имеют тетрагонально-пирамидальную координацию, а Fe^{3+} – октаэдрическую, что хорошо согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии и расчётом сумм валентных усилий [54,55].

В структуре $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ слои трёхвалентного железа (Fe2 [58]) могут быть рассмотрены как двумерные сегменты трёхмерной магнитной структуры, которые «разрезают» её вдоль плоскости (110) исходной кубической структуры (Рис. 7). Таким образом, обменное взаимодействие между антиферромагнитными слоями через цепочки (Fe1) получается существенно ослабленным, что приводит к относительно невысокому значению температуры Нееля $T_N = 232\text{K}$ [54,58].

Авторами [58] было показано, что для соединений $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, образующихся в диапазоне $0 < \delta < 0.25$, реализуются оба типа магнитных фрустраций:

- 1) геометрическое расположение спинов по тригональной или тетраэдрической сетке;
- 2) конкурирующие обменные взаимодействия.

Фрустрированный характер магнитных взаимодействий приводит к ещё большему понижению температуры перехода в упорядоченное состояние для $\text{Sr}_3\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ $60\text{K} \leq T_N \leq 75\text{K}$. В данной структуре упорядочение анионных вакансий также способствует распределению катионов железа в различных степенях окисления по кристаллографическим позициям с разным КЧ. Однако, система обменных взаимодействий между трёх- и четырёхвалентными катионами получается не так ослаблена, как в случае $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$.

Соединение $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ отличается от описанных выше тем, что в нём анионная нестехиометрия реализуется путём образованием структуры браунмиллерита [54,59,60], а не образования каркаса из тетрагональных пирамид, как в случае манганитов ($\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ [44]). $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ кристаллизуется в ромбической сингонии. Авторами [54] был произведён расчёт магнитной структуры в предположении пространственных групп $Icmm$ и $Ibm2$, различие между ними, с точки зрения структуры, заключается в упорядочении тетраэдрических цепочек. В случае структуры с пространственной группой $Icmm$ цепочки

разупорядочены. Авторы отдали предпочтение разупорядоченной модели (**Рис. 7**) после уточнения магнитных моментов для атомов Fe1 (КЧ = 6) и Fe2 (КЧ = 4). Полученные значения $4.0(2)\mu_B$ и $3.71(1)\mu_B$, соответственно, были получены для обеих моделей и оказались меньше, чем для упорядоченного $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($4.5(2)\mu_B$) [61]. Так как нейтронная дифракция учитывает только магнитные компоненты дальнего порядка, то более низкие значения могут быть вызваны наличием структурного разупорядочения. Соединение $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ является антиферромагнетиком G-типа с температурой Нееля $T_N = 673\text{K}$.

Соединение SrFeO_2 относится к типу «*infinite-layer*» соединений, описанных в **Разделе 2.2.1.1**, и представляет собой сетку из квадратов FeO_4 , разделённых между собой слоями А-катионов [20]. Данное соединение проявляет антиферромагнитное упорядочение с температурой Нееля $T_N = 473\text{K}$ [20]. Его структура была решена из данных порошковой нейтронной дифракции и приведена на **Рис. 7**, также была определена магнитная структура [20]. Магнитные моменты ориентированы в плоскости ab , то есть для SrFeO_2 реализуется двумерная магнитная структура, при этом относительно высокое значение T_N свидетельствует о значительном внутрислоевом обменном взаимодействии, связанным с сильным перекрыванием орбиталей $d_{x^2-y^2}(\text{Fe})$ и $p_{xy}(\text{O})$.

При постепенном восстановлении соединения SrFeO_3 можно наблюдать, что свойства соединений зависят как от кристаллической структуры, что хорошо видно при переходе от SrFeO_3 к $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$, $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ к $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ и $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ к SrFeO_2 , так и от электронного состояния В-катионов. Так, при переходе от $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ к $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$, несмотря на схожий структурный мотив, наблюдается резкое понижение температуры магнитного упорядочения из-за возникновения магнитных фрустраций, обусловленных структурным упорядочением разновалентных катионов. В конечном итоге, для рассмотренных соединений в системе $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, значение δ является параметром, определяющим структуру соединений и, как было показано, свойства анион-дефицитных перовскитов.

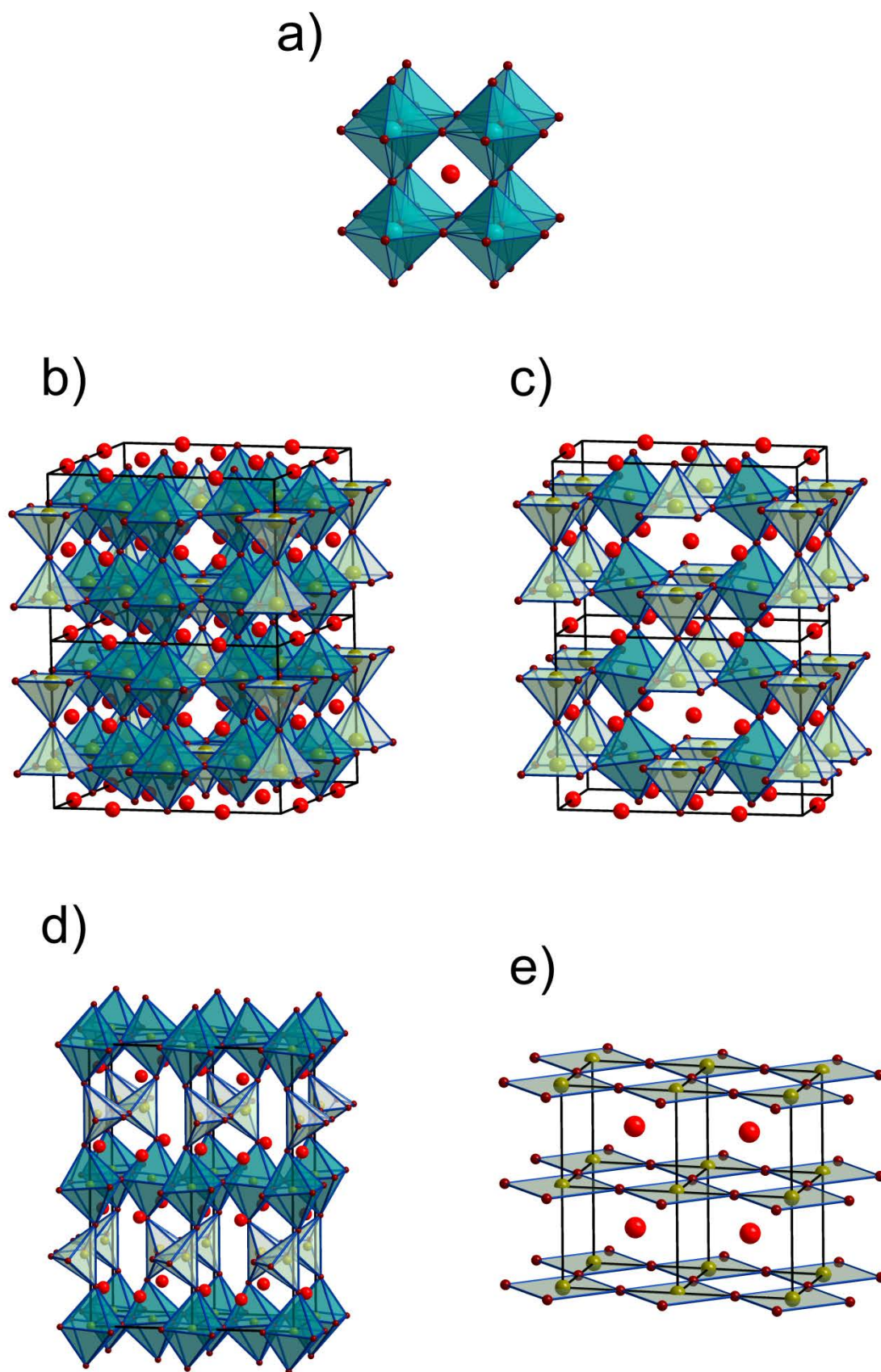


Рис. 7. Структуры соединений SrFeO_3 (a) [54], $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ (b) [54], $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ (c) [58], $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (d) [54], SrFeO_2 (e) [20].

2.2.2. Плоскости КС как способ упорядочения анионных вакансий.

Анионные вакансии в некоторых нестехиометрических оксидах состава $\square\text{BO}_{3-\delta}$ могут упорядочиваться по механизму, так называемых, плоскостей кристаллографического сдвига (КС). Плоскости КС образуются за счет удаления точечных дефектов, упорядоченных вдоль одной из кристаллографических плоскостей кристалла, кооперативным сдвигом одной части структуры относительно другой с изменением типа соединения координационных полиэдров В-катионов. В качестве примера обычно рассматривают оксиды переходных металлов со структурой ReO_3 , которая представляет собой аналог структуры перовскита, в котором отсутствует А-катион, то есть трёхмерный каркас октаэдров ReO_6 , соединённых через общие вершины, с незаполненными кубооктаэдрическими пустотами. К данному структурному типу относится, например, соединение Mo_9O_{26} из семейства оксидов с общей формулой $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ [62,63]. В структуре данного соединения формируются плоскости КС. Если рассмотреть проекцию кристаллической структуры вдоль направления $[001]$, то чтобы реализовать анионную нестехиометрию необходимо удалить из структуры часть атомов кислорода, лежащих в определённой плоскости, например в плоскости (120) . Таким образом, в структуре образуются «пробелы» из анионных вакансий в указанной плоскости. Для устранения этих пробелов и компенсации анионных вакансий необходимо «сдвинуть» часть структуры относительно другой на вектор R , называемый сдвиговым вектором. Результат такого сдвига на вектор $R = \frac{1}{2}[1\bar{1}0]$ приведён на **Рис. 8**. Видно, что операция сдвига приводит к изменению типа связывания координационных полиэдров в плоскости сдвига. Октаэдры, сначала соединённые через вершины, после образования плоскости КС становятся связанными через общее ребро. При обозначении плоскости КС

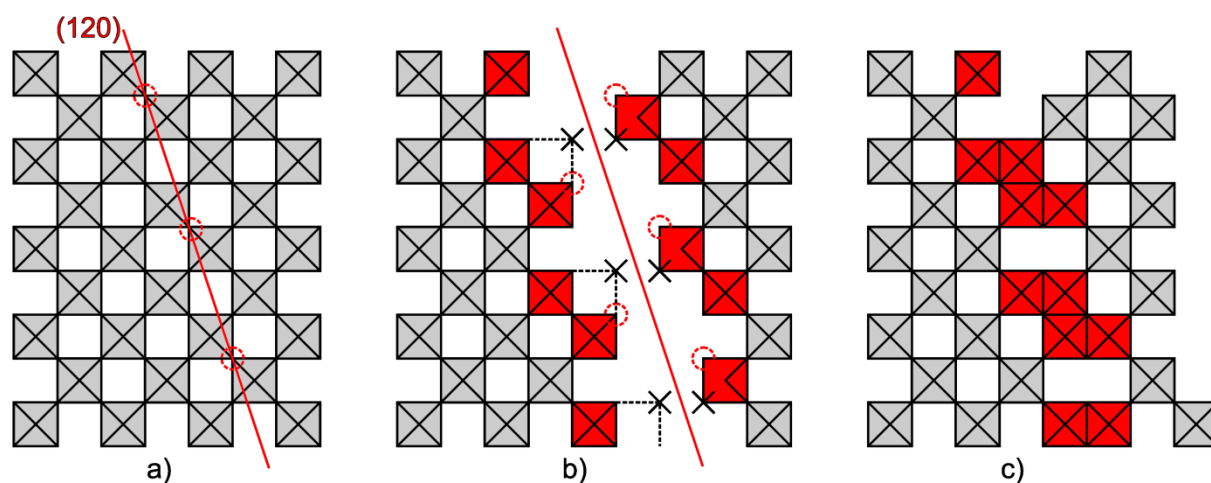


Рис. 8. Схема образования плоскости КС $(120)\frac{1}{2}[1\bar{1}0]$ на примере структуры ReO_3 .

сначала указывается плоскость (вектор, нормальный к ней), затем сдвиговый вектор, например $(120)\frac{1}{2}[1\bar{1}0]$.

Так, анион-дефицитные перовскитоподобные структуры, образующие плоскости КС, можно представить как каркас из октаэдров BO_6 , который «разрезан» плоскостями КС, или перовскитными блоками, разделёнными интерфейсами, в рамках которых изменён тип сочетания координационных полиэдров. В качестве примеров таких соединений можно привести $\text{WO}_{3-\delta}$, $\text{MoO}_{3-\delta}$, $\text{ReO}_{3-\delta}$, где тип соединения октаэдров меняется от связывания через общие вершины к связыванию через общие рёбра. Также возможно образование структур, в которых в интерфейсах со структурой КС октаэдры имеют общие грани, например, структуры $\text{TiO}_{2-\delta}$ [64–66].

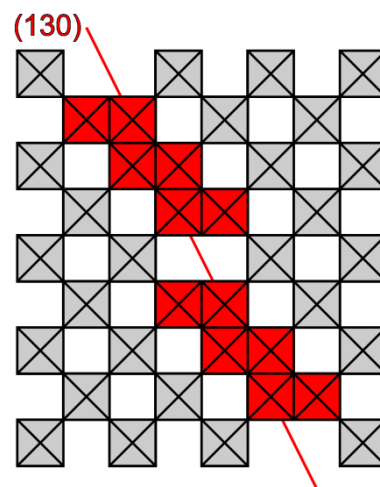


Рис. 9. Плоскость КС $(130)\frac{1}{2}[1\bar{1}0]$ (ReO_3).

Следует отметить, что в структурах типа $\text{ReO}_{3-\delta}$ плоскости КС могут проходить не только по плоскостям семейства (120), а также и по (130), (140), (150). На **Рис. 9** показана плоскость КС $(130)\frac{1}{2}[1\bar{1}0]$. Если же вектор сдвига имеет только компоненту, параллельную плоскости сдвига, то не происходит компенсации анионных вакансий и состав остаётся неизменным. В таком случае результатом сдвига является антифазная граница (**Рис. 10**). [63]

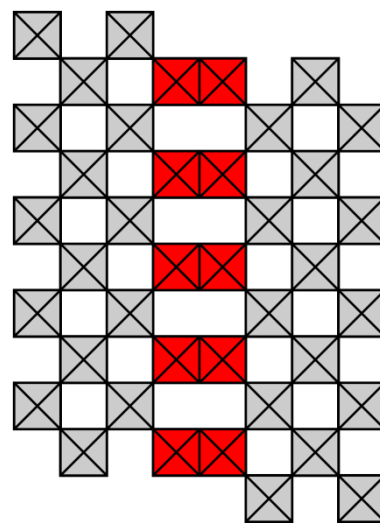


Рис. 10. Образование антифазной границы на примере соединения ReO_3 . [63]

Изолированная плоскость КС или случайный набор плоскостей КС называются дефектами Уодсли, они приводят к образованию нестехиометричных анион-дефицитных соединений. Если же плоскости КС упорядочены и эквидистантны, то это приводит к появлению гомологических рядов нестехиометричных фаз. В качестве примеров таких соединений можно привести соединения $\text{MoO}_{2.75}$, $\text{WO}_{2.96}$ [1]. Состав фазы с КС зависит от индекса плоскости КС и от размера участка исходной фазы между плоскостями КС. Если MO_x – формула исходной фазы, формула гомологического ряда оксидов, получающихся в результате образования плоскостей КС, может быть представлена в виде $\text{M}_n\text{O}_{nx-k}$, где n – толщина (число октаэдров) исходной структуры между плоскостями КС, а k – удельное, в расчёте на число

октаэдров, изменивших тип сочетания, число исключённых анионных позиций. Для семейства фаз ReO_3 со структурой КС можно показать, что при образовании плоскости КС (120) удаляется один кислород на каждую группу из четырех октаэдров с общими рёбрами (**Рис. 8**). В плоскости КС (130) исключаются два атома кислорода на каждую группу из шести октаэдров с общими рёбрами (**Рис. 9**). Таким образом, $(m-1)$ атомов кислорода удаляется из $(2m)$ октаэдров в плоскости КС $(1m0)$. Если бы плоскости $(1m0)$ КС образовывали упорядоченную структуру, общая формула гомологического ряда была бы $\text{M}_n\text{O}_{3n-(m-1)}$. Формулы $\text{W}_n\text{O}_{3n-1}$ и $\text{W}_n\text{O}_{3n-2}$ представляют два гомологических ряда оксидов, полученных из исходной структуры ReO_3 путём образования плоскостей КС (120) и (130), соответственно. [63,67]

Существует несколько механизмов образования и упорядочения плоскостей КС, описанных в работах [63,67–70], однако их подробное рассмотрение выходит за рамки этой работы.

2.3. Структуры когерентного срастания на основе структуры перовскита.

Структура перовскита является достаточно гибкой к зарядовым состояниям А- и В-катионов, а также к структурным искажениям, поэтому возможно образование структур срастания с блоками иных структурных типов.

В структурах многих сложных оксидов или галогенидов можно выделить блоки, относящиеся к различным структурным типам, таким как перовскит (CaTiO_3), флюорит (CaF_2), NaCl , CsCl или отдельные слои, которые чередуются вдоль определённого кристаллографического направления. Для образования структур срастания необходимо выполнение, как минимум, двух условий: геометрическая совместимость структурных блоков и выполнение условия суммарной электронейтральности, так как отдельные блоки структуры могут быть заряжены. Геометрическое подобие можно установить, проанализировав параметры элементарных ячеек: для соединений, кристаллизующихся в структурных типах NaCl и CaF_2 , значения параметров элементарных ячеек находятся в диапазоне от $5.4 \div 5.7 \text{ \AA}$, параметр же перовскитной субъчейки равен $\sim 3.95 \text{ \AA}$, при этом расстояние катион-катион в этих структурах близко к соответствующим расстояниям в структурах типа перовскита ($3.8 - 4.2 \text{ \AA}$). Это приводит к тому, что при образовании структур срастания соразмерными параметрами должны быть параметр элементарной ячейки $\text{NaCl}(\text{CaF}_2)$ и диагональ перовскитной субъчейки ($\sqrt{2}a_p$): $a_{\text{NaCl}} \approx a_{\text{CaF}_2} \approx \sqrt{2}a_p$

[71]. В случае CsCl соразмерными являются исходные параметры элементарных ячеек: для соединений со структурой CsCl $a \approx 4.1\text{\AA}$, для перовскитов, как было сказано выше, $\sim 3.9\text{\AA}$. Следует также отметить, что одним из важнейших условий образования структур срастания является химическая совместимость ионов, входящих в неё (например, отсутствие сильных окислителей и восстановителей одновременно). Подобный подход к рассмотрению структур неорганических соединений позволяет прогнозировать состав новых соединений, построенных из необходимых структурных блоков, и определяющих их свойства.

2.3.1. T -, T' -, T^* -фазы.

T -фазы представляют из себя простейший пример структур срастания на основе структуры перовскита. Примерами соединений, относящимся к данному типу, являются K_2NiF_4 и La_2CuO_4 [72,73], в которых вдоль параметра c элементарной ячейки чередуются структурные блоки перовскитного типа (KNiF_3 , LaCuO_3^-) и блоки со структурой NaCl (KF , LaO^+). Если на примере соединения K_2NiF_4 рассматривать упорядочение слоёв вдоль оси c порядка в структуре перовскита, то эту структуру можно представить следующим образом (NiF_2) - (KF) - (FK) - (F_2Ni) - (FK) - (KF) - (NiF_2) (Рис. 11) [72]. Это соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии с

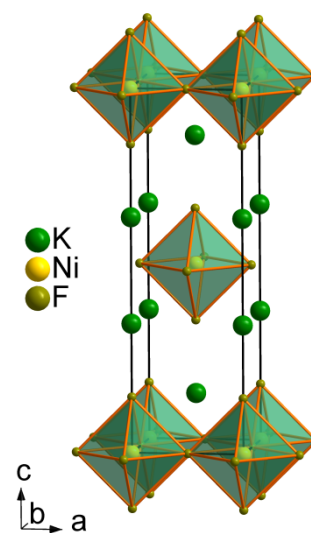


Рис. 11. Структура K_2NiF_4 . [72]

пространственной группой $I4/mmm$ и параметрами элементарной ячейки $a = b = 4.013\text{\AA}$, $c = 13.088\text{\AA}$ [74]. В данном типе структур координационное число А-катиона по сравнению со структурой перовскита понижается до 9, а координация В-катиона сохраняется. Если в В-подрешётке присутствует янтеллеровский катион, то возможно искажение решётки, что видно на примере соединения La_2CuO_4 , где координационным полиэдром меди является сильно вытянутый вдоль оси c октаэдр. [71]

Если вместо La в соединении присутствует редкоземельный элемент с меньшим ионным радиусом ($\text{Pr} \div \text{Gd}$), то образуются соединения со структурой Nd_2CuO_4 (T' -фазы). Структуру данных фаз можно представить чередованием слоёв CuO_2 и флюоритных

блоков R_2O_2 вдоль оси c элементарной ячейки (Рис. 12). Координационное число А-катиона понижается до 8, а медь приобретает квадратную координацию. [71,73,75]

Если в структуре присутствует два типа А-катионов, то соединения относятся к типу фаз T^* , которые образуются при частичном замещении La в структуре La_2CuO_4 на такие РЗЭ, как Dy и Gd, то есть $LaDyCuO_4$, $LaGdCuO_4$. Эти структуры можно представить как чередование слоёв флюоритного типа ($Gd(Dy)_2O_2^{2+}$), типа NaCl ($2LaO^+$) и слоёв ($2CuO_2^{2-}$). В данных структурах позиции А-катионов разделяются по типам блоков и значению координационного числа, и можно выделить флюоритные блоки (КЧ = 8) и блоки типа NaCl (КЧ = 9).

При этом важно отметить, что данные фазы образуются, когда присутствуют, по меньшей мере, два типа катионов, способных упорядоченно занимать эти позиции в структуре. Координационное число меди является промежуточным по отношению к T - и T' - фазам и становится равным 5, а координационный полиэдр – тетрагональной пирамидой, которая вытянута вдоль оси c элементарной ячейки (Рис. 13, [76]). Данные фазы образуются только для небольшого числа РЗЭ ($Gd \div Dy$). Для бóльших по размеру РЗЭ ($La \div Eu$) не реализуется упорядочение по позициям, а для меньших ($Ho \div Lu$) нарушается соразмерность структурных блоков [71,73]. Возможно частичное гетеровалентное замещение РЗЭ на щелочноземельный элемент (Sr, Ba), приводящее к стабилизации T^* -фаз [73]. При этом происходит увеличение средней формальной степени окисления меди, уменьшается расстояние Cu-O в слое (CuO_2), что сказывается на параметре a данных соединений: он уменьшается с ростом концентрации ЩЗЭ, несмотря на то, что Sr^{2+} и Ba^{2+} имеют больший ионный радиус, чем La^{3+} . Введение ЩЗЭ позволяет немного расширить ряд РЗЭ (Sm, Eu), образующих T^* -фазы, например: $La_{0.75}SmSr_{0.25}CuO_4$, $La_{1.1}Eu_{0.8}Sr_{0.1}CuO_4$. [73]

Закономерности образования различных фаз T -типа можно связать со значением фактора толерантности [73].

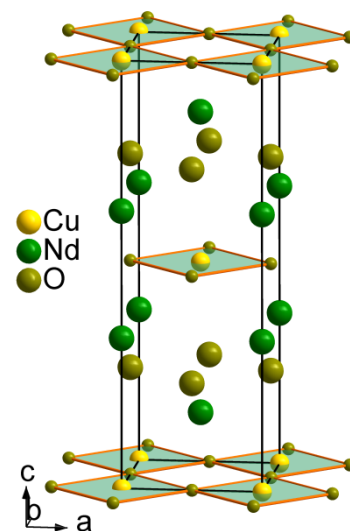


Рис. 12. Структура Nd_2CuO_4 . [75]

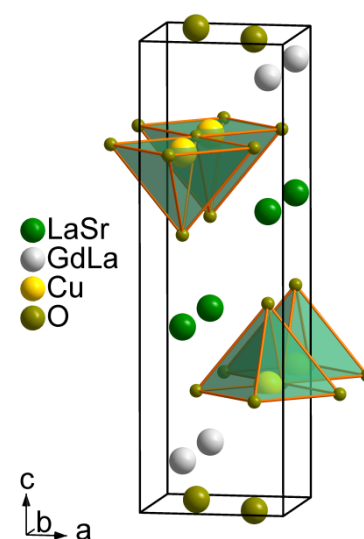


Рис. 13. Структура $La_{0.9}Gd_{0.89}Sr_{0.21}CuO_4$. [76]

Так, если параметр t принимает значения $0.87 \div 0.99$, то образуются T -фазы, при значениях $0.83 \div 0.855$ образуются T' -фазы, область же образования фаз T^* соответствует значениям фактора толерантности $0.855 \div 0.87$. В последнем случае должно выполняться условие наличия как минимум двух типов катионов, упорядоченно занимающих позиции в различных структурных блоках. Но эти условия не являются строгими: например соединение Gd_2NiO_4 находится в области значений t , соответствующих фазам T' , а обладает структурой T -фаз. Это обусловлено тем, что несмотря на очевидную применимость данного подхода он имеет ряд недостатков:

- 1) данная модель предполагает чисто ионную связь, тогда как в большинстве случаев связь В-О, где В – переходный элемент, в значительной степени ковалентна;
- 2) данная модель не учитывает электронное строение В-катионов, так, T' -фазы образуются для $V = Cu^{2+}$, а для других катионов, склонных квадратной координации (Ni^{2+} , Pt^{2+} , ...), наблюдается образование T -фазы (Gd_2NiO_4) [77];
- 3) данная модель не объясняет, почему соединения с одинаковым катионным составом, синтезированные различными способами, кристаллизуются в разных структурных типах (соединение $La_{1.2}Dy_{0.7}Ce_{0.1}CuO_{4+\delta}$, полученное при $p_{O_2} = 1$ бар, имеет структуру T^* -фазы, а после отжига в атмосфере азота – структуру T' -фазы) [78].

2.3.2. Гомологический ряд Раддлесдена-Поппера с общей формулой



По аналогии с гомологическими рядами анион-дефицитных перовскитов (Раздел 2.2.1), структуры срастания также могут образовывать гомологические ряды, что будет характеризоваться увеличением толщины соответствующего структурного блока. Одним из таких случаев является гомологический ряд Раддлесдена-Поппера, в котором чередуются блоки со структурой NaCl и перовскитные блоки. Общую формулу данного гомологического ряда можно записать как $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$. В данном случае при увеличении индекса n увеличивается толщина перовскитных блоков, разделённых между собой блоками со структурой NaCl. Простейшим представителем данного ряда является соединение K_2NiF_4 ($n = 1$, Рис. 11) [72], которое относится к описанным выше T -фазам (Раздел 2.3.1). Членами гомологического ряда Раддлесдена-Поппера являются такие

соединения, как $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($n = 2$), $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($n = 3$). Общая формула этих соединений может быть записана как $(\text{AX} + n\text{ABX}_3)$, где n – число октаэдрических перовскитных слоёв, соединённых между собой вершинами. [1,79]

Структуры соединений данного ряда могут быть получены «разрезанием» перовскитной структуры вдоль плоскости $(110)_p$ и достраиванием её блоками NaCl, восстанавливающими октаэдрическую координацию В-катионов. Однако при этом блоки со структурой перовскита оказываются смещёнными друг относительно друга на величину половины граневой диагонали перовскитной субъячейки в плоскости $(001)_p$. Известно много соединений, принадлежащих семейству $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$, такие как K_2NiF_4 ($n = 1$, **Рис. 14**) [72], $(\text{Sr}, \text{La})_3\text{V}_2\text{O}_7$ ($n = 2$, **Рис. 14**) [80], $\text{Sr}_4\text{V}_3\text{O}_{9,7}$ ($n = 3$, **Рис. 14**), $\text{Ba}_5\text{Hf}_4\text{S}_{13}$ ($n = 4$) [81], $\text{Ba}_6\text{Hf}_5\text{S}_{16}$ ($n = 5$) [81]. Члены выше $n = 5$ в индивидуальном состоянии получены не были [1]. Параметры элементарной ячейки для данного гомологического ряда можно выразить как $a = b = a_p$, $c \approx a_{\text{NaCl}} + 2na_p$, $a_{\text{NaCl}} \approx \sqrt{2}a_p$, следовательно, параметр c можно выразить как $c \approx a_p(2n + \sqrt{2})$.

Широкий диапазон кислородной нестехиометрии может достигаться в

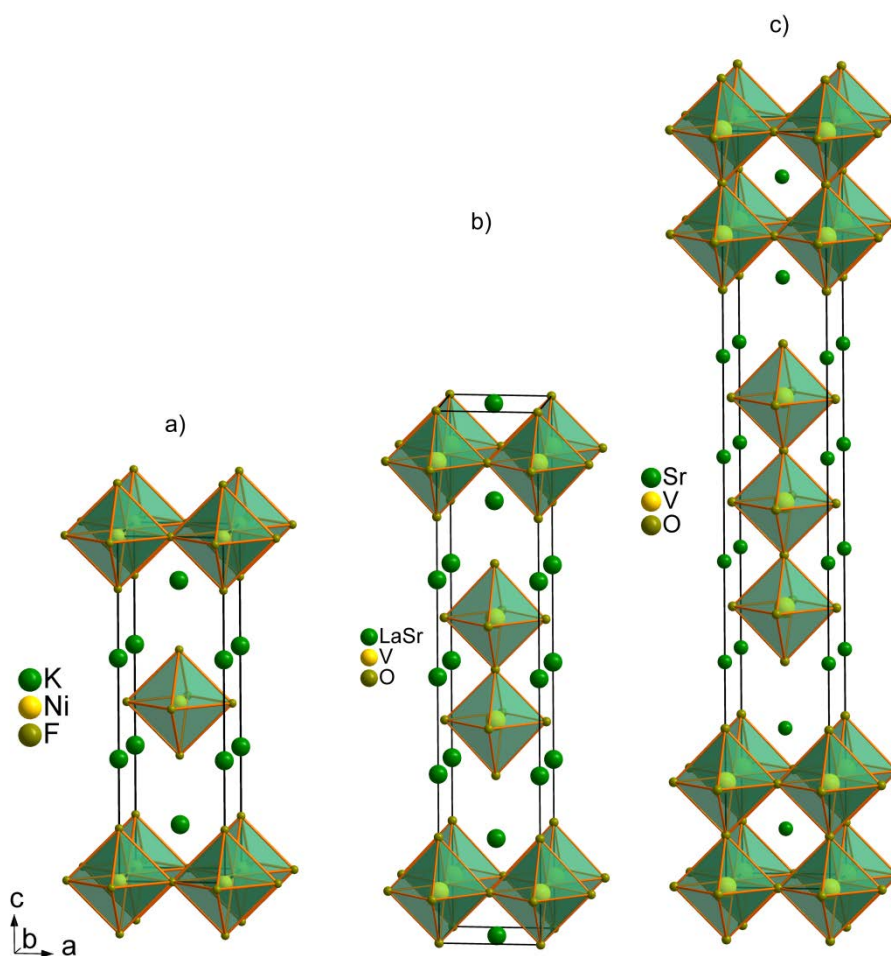


Рис. 14. Структура соединений K_2NiF_4 ($n = 1$) [72], $(\text{Sr}, \text{La})_3\text{V}_2\text{O}_7$ ($n = 2$) [80], $\text{Sr}_4\text{V}_3\text{O}_{9,7}$ ($n = 3$). [72,80,81]

соединениях, соответствующих $n = 2$, то есть $A_3B_2O_{7-\delta}$. Постепенное восстановление фаз состава $A_3B_2O_7$ приводит к образованию фаз состава $A_3B_2O_6$, в которых анионный дефицит реализуется за счёт понижения координационного числа В-катионов с 6 (октаэдр) до 5 (тетрагональная пирамида). Таким образом, восстановление $Sr_3Fe^{4+}_2O_7$ ведёт к полному удалению аксиальных атомов кислорода из октаэдров BO_6 , через которые слои октаэдров в перовскитном блоке сочленились между собой, при этом образуется соединение $Sr_3Fe^{3+}_2O_6$ с пяти-координированными катионами Fe [82]. Структура данного соединения

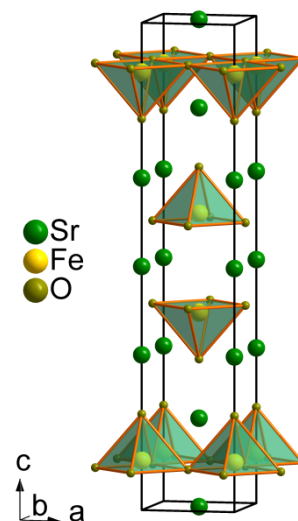


Рис. 15. Структура $Sr_3Fe_2O_6$. [82]

приведена на **Рис. 15**, и представляет собой парные слои тетрагональных пирамид, разделённые между собой блоками NaCl. При переходе от $Sr_3Fe_2O_7$ к $Sr_3Fe_2O_6$ сохраняется и симметрия $I4/mmm$ исходного соединения, так как восстановление не сопровождается поворотом координационных полиэдров. В литературе описаны и другие представители анион-дефицитных аналогов $n = 2$ члена данного ряда, такие как $Sr_3Co_2O_{6.06}$ [82], $La_{2-x}Sr_{1+x}Cu_2O_6$ [83].

Соединение $La_3Ni_2O_7$, кристаллизующееся в пространственной группе $Fm\bar{3}m$, при отжиге в восстановительной атмосфере за счёт потери 65% аксиальных атомов кислорода преобразуется в соединение $La_3Ni_2O_{6.35}$ с пространственной группой $I4/mmm$. В данном случае изменение центрировки не связано с возникновением кислородного дефицита, потому что различие в атомных позициях для этих двух пространственных групп возникает для атомов кислорода, расположенных в экваториальной плоскости октаэдров NiO_6 . Следовательно, структуры данных соединений фактически одинаковые, за исключением появления анионных вакансий. Возникновение анионного дефицита в соединениях $Sr_3V_2O_{7-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.44$, $I4/mmm$ [84]), $Sr_2LaCuRuO_{7-\delta}$ [85] и $Sr_2LaCuTiO_{7-\delta}$ [86] не приводит к изменению симметрии. Для последнего соединения авторами было высказано предположение, что катионы Ti и Cu будут упорядочиваться по октаэдрическим и пирамидальным позициям, соответственно. Однако, в данном соединении А- и В-катионы демонстрируют полное разупорядочение несмотря на то, что кислородные вакансии концентрируются в межслоевых позициях, соответствующих аксиальным атомам в октаэдрах BO_6 .

2.3.3. Гомологический ряд Диона-Яacobсона с общей формулой $A'A_{n-1}B_nX_{3n+1}$.

Если структуру перовскита «разрезать» вдоль плоскости $(110)_p$ и сместить одну часть структуры относительно другой вдоль направления $[001]_p$, то получится соединение, относящееся к гомологическому ряду Диона-Яacobсона [87]. В этом случае перовскитные блоки будут разделены блоком со структурой CsCl, хотя возможны и другие способы относительного расположения перовскитных блоков (см. ниже). Параметр элементарной ячейки для CsCl составляет $\sim 4.1\text{\AA}$, что позволяет ему образовывать структуры когерентного срастания со структурой перовскита. В соединениях ряда Диона-Яacobсона наблюдается упорядочение А-катионов, и перовскитные блоки разделены *одним* слоем А-катионов. Данный ряд характеризуется общей формулой $A'A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ ($A' = \text{H}, \text{NH}_4$, щелочные металлы, Tl; $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}$; $B = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}$), где n – число октаэдрических перовскитных слоёв, соединённых между собой вершинами. К соединениям этого ряда относятся $\text{NaLaNb}_2\text{O}_7$ ($n = 2$, **Рис. 16**) [88], $\text{RbPb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($n = 3$, **Рис. 16**) [89], $\text{Na}[(\text{Ca}_2\text{Na})\text{Nb}_4\text{O}_{14}]$ ($n = 4$, **Рис. 16**) [90,91] и т.д.

Структуры соединений данного ряда могут быть представлены как чередование двумерных перовскитоподобных блоков, относительное расположение которых зависит от размера межблокового А'-катиона. Все соединения, относящиеся к данному ряду, характеризуются упорядочением А'- и А-катионов, где одновалентный А'-катион занимает позиции в слое между перовскитными блоками, а двух- или трёхвалентный А-катион – кубооктаэдрические позиции в каркасе октаэдров VO_6 . Координационное число А'-катионов зависит от их размера и колеблется от 4 для Li^+ , 5 для Na^+ и 6 для K^+ , до 8 для Rb^+ и Cs^+ , причём толщина блока, содержащего А'-катион, изменяется в пределах от 2.27\AA для $\text{LiCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ [92] до 3.33\AA для $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ [92], что связано исключительно с размером А'-катиона ($I_{R_{A'}}$). Координации же А-катионов и В-катионов при изменении катионного состава остаются неизменными 12 (кубооктаэдр) и 6 (октаэдр), соответственно, именно размер А'-катиона определяет относительное расположение перовскитных блоков друг относительно друга.

Ещё одной структурной особенностью является то, что октаэдры VO_6 ($B = \text{Nb}, \text{Ta}$) в соединениях с $n = 2, 3$ характеризуются заметным искажением и смещением В-катиона из центра октаэдра вдоль кристаллографического направления c в сторону межблокового пространства. В противоположность граничным октаэдрам, октаэдры в центре перовскитного блока практически не искажены, и в них катионные смещения не

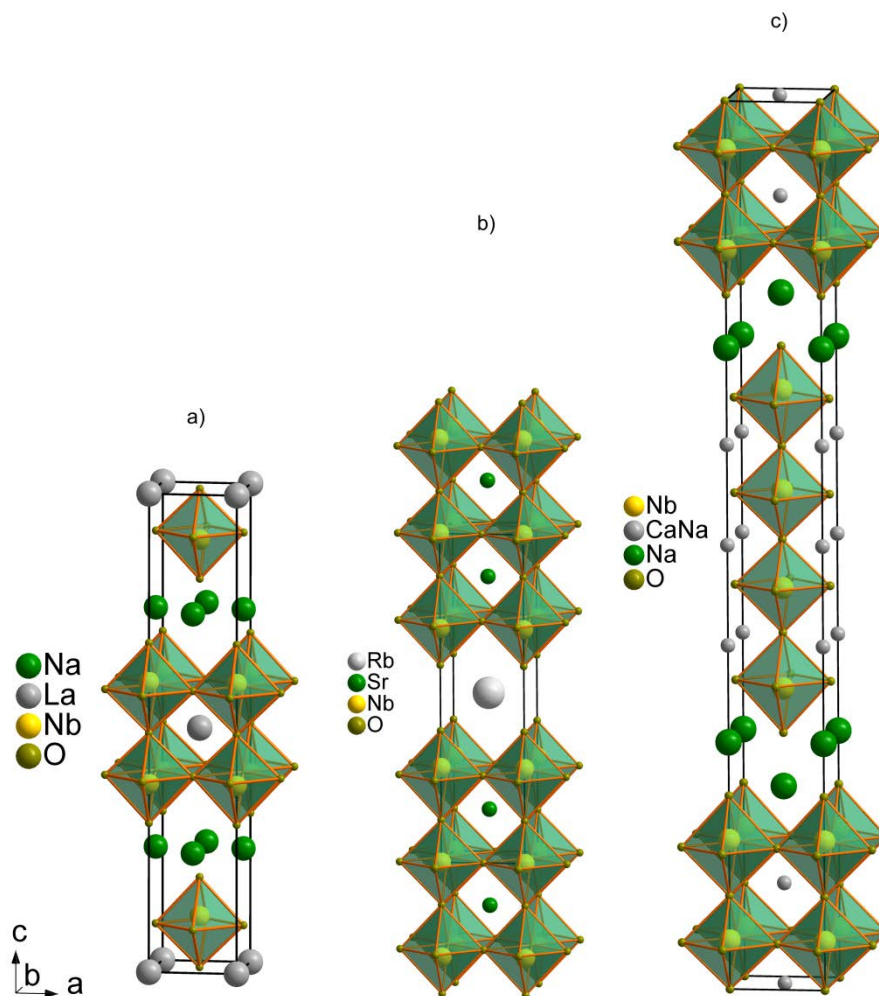


Рис. 16. Структуры соединений $\text{NaLaNb}_2\text{O}_7$ ($n = 2$), $\text{RbPb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($n = 3$), $\text{Na}[(\text{Ca}_2\text{Na})\text{Nb}_4\text{O}_{14}]$ ($n = 4$). [88–90]

наблюдаются. При этом граничные октаэдры вытянуты, а центральные – слегка сжаты вдоль оси c . В соединениях с $n = 2$ все октаэдры слегка сжаты.

Анион-дефицитные соединения этого ряда подробно не изучались, однако, в литературе описан ряд соединений $\text{ALaSrNb}_2\text{B}^{2+}\text{O}_9$ ($A = \text{Na}, \text{Cs}$; $B = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$), что соответствует дефицитному аналогу $n = 3$ члена ряда [93]. Авторами было продемонстрировано, что в зависимости от выбора А-катиона анионные вакансии могут упорядочиваться различным образом. В случае, когда $A = \text{Na}$, образуется трёхмерный каркас структуры перовскита, а в случае $A = \text{Cs}$ – слоистая структура, производная от структуры Диона-Якобсона $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, при этом анионный дефицит реализуется в координационном окружении В-катионов, что приводит к понижению КЧ. Кристаллическая структура данных соединений не была определена, однако, авторы [93] предложили 2 различных структурных модели в зависимости от распределения анионных вакансий. В одной из них часть октаэдров в перовскитном блоке преобразуется в тетраэдры, причём вакансии могут быть как упорядочены, что приводит к образованию,

так называемых, «слоистых браунмиллеритов», так и разупорядочены [93]. Известны и другие примеры соединений Диона-Якобсона, которые могут быть рассмотрены как аналоги структуры браунмиллерита, например $\text{CsCa}_2\text{Nb}_2\text{AlO}_9$ [94], $\text{LaSr}_3\text{Fe}_2\text{AlO}_9$ [95]. Во втором случае, когда вакансии разупорядочены в перовскитном блоке, образуется слоистая анион-дефицитная структура. Образование двух различных структурных мотивов в зависимости от А-катиона, авторы [93] объясняют с помощью фактора толерантности (**Раздел 2.1**). Фактор толерантности для $\text{NaLaSrNb}_2\text{MO}_9$ (0.954-0.968) находится в диапазоне $0.8 \leq t \leq 1.0$, что соответствует трёхмерной перовскитной структуре. А для $\text{CsLaSrNb}_2\text{MO}_9$ фактор толерантности $t > 1.0$, поэтому трёхмерная перовскитная структура может быть неустойчива для данного соединения. Существует ряд примеров, когда соединения ABO_3 имеют фактор $t > 1.0$, например BaNiO_3 , BaMnO_3 , BaTiO_3 , образующих различные политипные структуры, в которых октаэдры BO_6 соединены между собой вершинами и гранями. Однако в структуре соединения $\text{CsLaSrNb}_2\text{MO}_9$ не реализуются подобные сочетания, поскольку в составе присутствуют разновалентные и высокозаряженные катионы в В-позиции (Nb^{5+} и M^{2+}), и в данном случае большое значение t соответствует преобразованию трёхмерного перовскитного каркаса в слоистую структуру. В работе [96] было показано преобразование таких слоистых структур состава $\text{RbLaSrNb}_2\text{CuO}_9$, $\text{RbLaSrNb}_2\text{ZnO}_9$ в структуру перовскита, что сопровождается исчезновением анионных вакансий, под высоким давлением (1050°C, 5GPa).

2.3.4. Гомологический ряд с общей формулой $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$.

Если структуру перовскита «разрезать» не перпендикулярно направлению $[001]_p$, как в случае гомологического ряда Дион-Якобсона, а вдоль плоскости $(110)_p$, то получится семейство соединений, известное как гомологический ряд с общей формулой $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ [1]. На **Рис. 17** приведена структура $n = 4$ члена с формулой $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ [97]. В нём перовскитные блоки чередуются вдоль кристаллографического направления \mathbf{b} , параллельного $[110]_p$. Параметры элементарной ячейки можно выразить следующим образом: $a = a_p$, $b \approx (\sqrt{2}na_p + 2K)$, $c = \sqrt{2}a_p$, где параметр $K \approx 2.5\text{Å}$ характеризует расстояние между соседними перовскитными блоками и соответствует примерно половине диагонали перовскитной ячейки ($\frac{a_p}{\sqrt{2}}$). Перовскитные блоки смещены друг относительно друга на вектор $\sim \frac{\sqrt{3}}{2}a_p$. А-катионы в структурах соединений $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ занимают не идеальные кубооктаэдрические позиции, а смещены из центра пустоты в

сторону межслоевого пространства, что обусловлено электростатическим отталкиванием между соседними катионами. Данное смещение более выражено для граничных слоёв, и менее – для внутренних. А-катионы характеризуются сильным различием в координации в зависимости от кристаллографической позиции. Например, в соединении $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ($\text{Sr}_4\text{Ta}_4\text{O}_{14}$, $n = 4$) катионы Sr^{2+} распределены между двумя позициями во внутреннем и граничном перовскитных слоях с координационным числом 12 и 6, соответственно. Для последних координационным полиэдром является слегка искажённая тригональная призма.

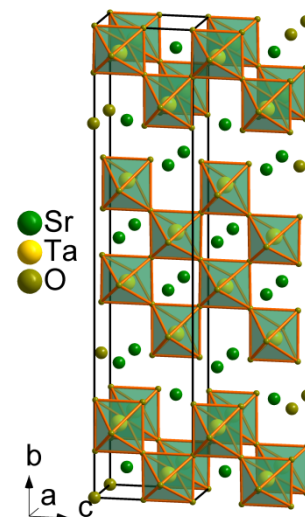


Рис. 17. Структура $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. [97]

Авторами [98] были сформулированы ряд структурных закономерностей для соединений $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$:

- 1) соединения в этом гомологическом ряду кристаллизуются в ромбической или моноклинной сингонии в зависимости от степени структурного искажения, обусловленного различными комбинациями поворотов октаэдров;
- 2) соединения с одинаковым значением индекса n , но разной симметрией, обладают различными искажениями слоёв октаэдров по отношению к структуре перовскита.

Также, как и для структуры перовскита, более низкие по симметрии представители ряда $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ характеризуются поворотами октаэдров вокруг оси(-ей) 4-ого порядка. По аналогии с системой симметричных искажений идеальной структуры перовскита, предложенной Глэйзером [99], авторы [98] предложили аналогичную систему для соединений $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$. При этом ось 4-ого порядка, параллельная a_{ortho} , становится не идентична двум остальным осям, лежащим в плоскости (bc). Это приводит к тому, что 23 поворотных схемы Глэйзера преобразовались в 27 поворотных схем для [110]-слоистых соединений.

Авторами [98] описываются соединения $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ с $2 \leq n \leq 7$. Следует отметить, что число наблюдаемых соединений уменьшается с ростом индекса n , при этом существуют примеры, когда n принимает нецелочисленные значения, но они крайне редки и, как правило, являются результатом срастания фаз с целочисленными n . Все соединения $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ кристаллизуются либо в ромбической, либо в моноклинной сингониях, например $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($Pbn2_1$) или NaCrF_4 ($P2_1/a$). При этом различные искажения могут

реализовываться для одних и тех же соединений, инициируя для них температурные фазовые переходы, как например для $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ($Cmct \leftrightarrow P2_1/m$ [97]). Известны многочисленные примеры, когда структуры соединений $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ являются сростками гомологов различной толщины, как в случае $\text{NaCa}_{12}\text{Nb}_{13}\text{O}_{45}$ (5-4-4-5-4-4-5) или $\text{NaCa}_8\text{Nb}_9\text{O}_{31}$ (4-5-4-5) [100].

2.3.5. Фазы Ауривиллиуса с общей формулой $\text{Vi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$.

Как было показано выше на примере различных T -фаз, а также гомологических рядов Раддлесдена-Поппера и Диона-Якобсона, структура перовскита может образовывать структуры когерентного срастания с блоками, принадлежащим к различным структурным типам, такими как CaF_2 (флюорит), NaCl , CsCl . Но на этом разнообразие структур срастания на основе перовскита не заканчивается. Так, существуют соединения, структура которых является результатом срастания перовскитных блоков и слоёв $\text{Vi}_2\text{O}_2^{2+}$, имеющих структуру $\alpha\text{-PbO}$, такие соединения относят к фазам Ауривиллиуса. Соединение $\alpha\text{-PbO}$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки ($a = 3.9634\text{\AA}$, $c = 5.0088\text{\AA}$ [101]).

Соединения, относящиеся к данному классу, можно охарактеризовать общей формулой $\text{Vi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$. Структура этих соединений представляет собой чередование слоёв состава $\text{Vi}_2\text{O}_2^{2+}$ и перовскитных блоков, поэтому общую формулу можно также записать в виде $(\text{Vi}_2\text{O}_2)^{2+}[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$. Известны соединения для значений $n = 1$ (Bi_2WO_6 , **Рис. 18**) [102], $n = 2$ ($\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$, **Рис. 18**) [103], $n = 3$ ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, **Рис. 18**) [104], $n = 4$ ($\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{MnO}_{15}$) [105], $n = 5$ ($\text{Bi}_4\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$) [106]. Параметр a_{PbO} близок параметру a_p , что говорит о геометрической совместимости этих блоков и возможности существования структур срастания. Поскольку катионы Pb^{2+} и Vi^{3+} изоэлектронны и их ионные радиусы близки (для КЧ = 6 $I_R(\text{Pb}^{2+}) = 1.18\text{\AA}$, $I_R(\text{Vi}^{3+}) = 1.02\text{\AA}$ [107]), то блок $\text{Vi}_2\text{O}_2^{2+}$ также не нарушает условия соразмерности структурных блоков. Однако, блок $\text{Vi}_2\text{O}_2^{2+}$ заряжен, поэтому необходимо компенсировать избыточный положительный заряд наличием отрицательно заряженного перовскитоподобного блока для выполнения условия суммарной электронейтральности соединения. Для структуры $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, например, заряд слоя $\text{Vi}_2\text{O}_2^{2+}$ компенсирован наличием перовскитоподобного блока $\text{Vi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}^{2-}$. Структура этого соединения может быть представлена чередованием вдоль оси c элементарной ячейки слоёв: $(\text{Vi}^{3+})-(\text{O}_2^{4-})-(\text{Vi}^{3+})-(\text{O}^{2-})-(\text{TiO}_2)-(\text{ViO}^+)-(\text{TiO}_2)-(\text{ViO}^+)-(\text{TiO}_2)-(\text{O}^{2-})-(\text{Vi}^{3+})-(\text{O}_2^{4-})-(\text{Vi}^{3+})$. В фазах Ауривиллиуса слои $(\text{Vi}_2\text{O}_2)^{2+}$ образуют плоскочувствительную сетку атомов

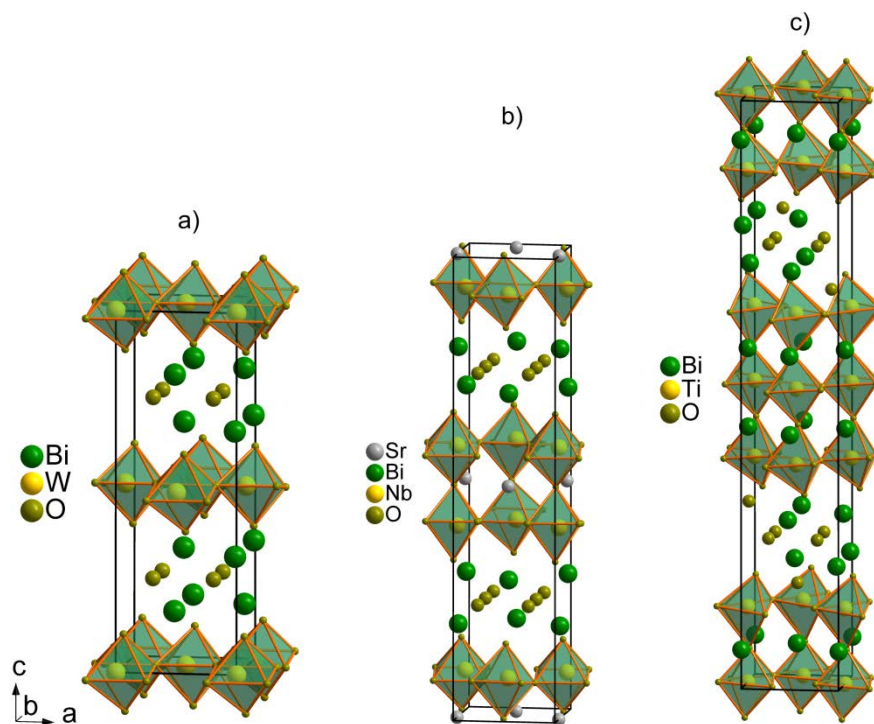


Рис. 18. Структуры соединений Bi_2WO_6 ($n = 1$), $\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$ ($n = 2$), $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n = 3$). [102–104]

кислорода с атомами Bi^{3+} , занимающими альтернативные позиции над и под сеткой, формируя вместе с атомами кислорода тетрагональные пирамиды BiO_5 (**Рис. 18**). В структуре $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, атомы Bi^{3+} занимают позиции в слоях $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2-}$ и позиции А-катионов в перовскитных блоках состава $[\text{BiTiO}_3]^+$. Асимметричность позиции Bi^{3+} в слое $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ связана с наличием стереоактивной неподелённой электронной пары, которая направлена в сторону октаэдрического каркаса и обеспечивает дополнительную стабилизацию структуры, благодаря взаимодействию с аксиальными атомами кислорода в перовскитном блоке. Окружение Bi^{3+} в перовскитном блоке тоже асимметрично, и тоже связано с пространственной локализацией этой электронной пары, что приводит к смещению катиона Bi^{3+} из центра кубооктаэдрических пустот. Параметры элементарной ячейки для соединений данного семейства можно выразить в общем виде как $a \approx b \approx a_p$, параметр c определяется толщиной перовскитного блока и расстоянием между этими блоками ($\sim 4.5\text{\AA}$), которое включает толщину слоя Bi_2O_2 ($\sim 2.54\text{\AA}$), следовательно, параметр c можно выразить как $c \approx (9.0 + na_p)\text{\AA}$. [1,2]

Фазы Ауривиллиуса могут содержать перовскитные блоки различной толщины. Например, соединение $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ [108] можно представить как сочетание половины элементарной ячейки $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($n = 2$) и половины ячейки $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n = 3$). При этом наблюдается следующее чередование слоёв PBPBPBP, где P – перовскитный слой, а B – слой Bi_2O_2 . Таким образом, в общем виде формулу соединений Ауривиллиуса можно

записать как $\text{Bi}_4\text{A}_{2m-1}\text{B}_{2m+1}\text{O}_{6m+9}$ ($m = 1 \div 3$) [108] или $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{A}'_{n-1}\text{B}'_{n-1}\text{O}_{3n+1})$, где m и n октаэдрических слоёв отделены друг от друга слоями Bi_2O_2 . К таким соединениям относятся: $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ [109] ($m = 1, n = 2, \text{BPPVPP}$); $\text{BaBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$ [108], $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ [110] ($m = 2, n = 3, \text{BPPVPPP}$); $\text{PbBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ [108] ($m = 3, n = 4, \text{BPPVBPPPP}$).

К анион-дефицитным фазам Ауривиллиуса относятся так называемые BIMEVOX соединения или $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{B}_x\text{O}_{11-\delta}$ ($\text{B} = \text{Cr, Fe, Sb, Nb, Zn, Ni, Co, Y, \dots}$), включающие такие соединения, как $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{10.5}$ [111], $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{10.45}$ [112]. Высокотемпературная модификация $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ или $\gamma\text{-BIMEVOX}$ с точки зрения строения представляет собой слои $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, чередующиеся с анион-дефицитными перовскитными слоями $(\text{VO}_{3.5-0.5})^{2-}$ [113]. Причиной возникновения кислородной нестехиометрии в $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{B}_x\text{O}_{11-\delta}$ может быть гетеровалентное замещение, а также частичное восстановление катионов V^{5+} до V^{4+} , причём индекс нестехиометрии δ может принимать значения вплоть до 1, то есть возможно образование ряда твёрдых растворов $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_2(\text{V}^{5+}_{1-x}\text{V}^{4+}_x)_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$), в котором ванадий из состояния V^{5+} полностью переходит в состояние V^{4+} . Авторами [114] был описан ряд соединений $(\text{Bi}_2\text{O}_2)[\text{V}_{2y}\text{O}_{4y+2}]$ с $1 \leq y \leq 4$, который включает $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ как член с $y = 1$. Эти соединения состоят из слоёв Bi_2O_2 , которые чередуются с анион-дефицитными блоками $[\text{V}_{2y}\text{O}_{4y+2}]$, причём, катионы V в этих слоях локализованы в двух позициях на расстоянии $\sim 0.6\text{\AA}$ друг относительно друга с половинной заселённостью. Кислородное окружение этих позиций также носит разупорядоченный характер, позиции в нём также заселены наполовину. Координационное окружение катионов V в итоге может быть представлено двумя способами [114]:

- 1) координационное окружение катионов V построено из искажённых тетрагональных пирамид с аксиальными атомами кислорода либо над, либо под плоскостью основания пирамид, образуя гофрированные слои, состоящие из тетрагональных пирамид VO_5 , соединённых через вершины оснований;
- 2) координационное окружение построено из искажённых тригональных бипирамид, образующих аналогичные слои и соединяющихся через вершины.

При этом слои Bi_2O_2 содержат два независимых катиона Bi^{3+} , каждый из которых ассоциирован с четырьмя атомами кислорода, неподелённые электронные пары этих катионов направлены в сторону разупорядоченных кислородных позиций в анион-дефицитном перовскитном блоке. [114]

Известны и другие представители анион-дефицитных фаз Ауривиллиуса, к ним относятся такие соединения, как $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{A}_2\text{BO}_{12-\delta}$ ($\text{A} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{B} = \text{Al}, \text{Ga}$) [115], $\text{Bi}_{2-x}\text{TlSrNb}_2\text{O}_{9-x}$ [116], $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{MnO}_{12-\delta}$ [117] (**Рис. 19**). В данных трёхслойных структурах Nb и Ta упорядочены во внешних слоях и кислородные вакансии концентрируются в экваториальной плоскости центральных октаэдров. Авторы [118] предположили, что увеличение кислородного дефицита может привести к образованию браунмиллеритоподобных структурных блоков внутри каждого такого структурного блока между слоями Bi_2O_2 , однако, данное утверждение никак подтверждено не было.

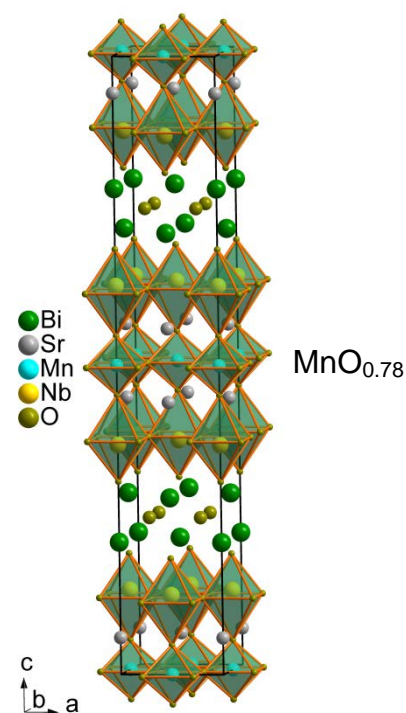


Рис. 19. Структура $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{MnO}_{12-\delta}$. [117]

Таким образом, для формирования данного класса соединений необходимо присутствие высокочargedных В-катионов (W, Nb), это обусловлено наличием отрицательно-заряженного слоя O^{2-} , граничащего с перовскитным блоком структуры. В случае, когда в качестве В-катионов выступают катионы с меньшим зарядом склонные к неоктаэдрической координации, то образуются анион-дефицитные аналоги.

Известны и более сложные случаи образования гомологических рядов на основе структуры перовскита, когда структура формируется из структурных модулей нескольких различных типов, упорядоченных вдоль одного из кристаллографических направлений. К ним относятся, так называемые, $m2(n-1)n$ фазы. Структуры данных соединений образованы срастанием блоков со структурой перовскита и NaCl (**Рис. 20**). При этом индекс n отвечает за толщину перовскитного блока, а m – за толщину «изолирующего» блока, который «разрезает» перовскитный блок. К данному семейству соединений относится семейство высокотемпературных сверхпроводников $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (1201-фаза [119]), $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ (1212-фаза [120]), $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (1223-фаза [120]). В качестве примера соединений с $m = 2$ и $m = 3$ можно привести $\text{Tl}_2\text{BaCuO}_6$ (2201-фаза [121]) и $(\text{CuPb}_2)(\text{Sr},\text{La})_2\text{CuO}_6$ (3201-фаза [122]), соответственно. В последнем случае катионы Cu^{2+} формируют плоскость между слоями PbO в изолирующем слое.

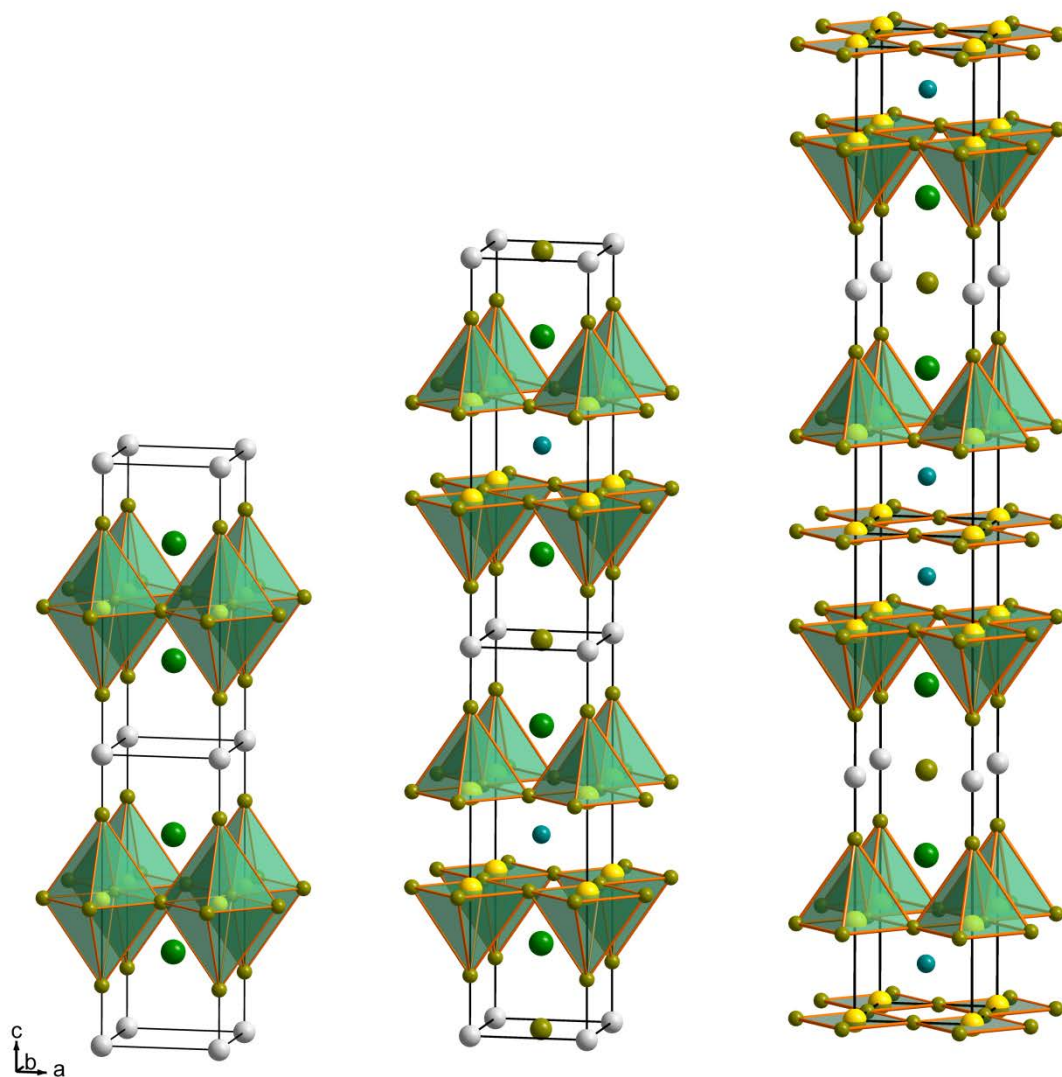


Рис. 20. Структуры соединений $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$. [119,120]

2.4. Перовскитоподобные структуры КС.

Ранее считалось, что для образования перовскитоподобных структур КС необходимы незаполненные позиции А-катионов и что даже небольшое их количество препятствует образованию структур КС [1]. Это хорошо видно на примере соединений, относящихся к структурному типу ReO_3 . Это обусловлено тем, что при выполнении сдвиговой операции электростатическое отталкивание между А-катионами было бы слишком велико. Как было показано выше, фазы КС могут образовывать гомологические ряды, в которых варьируется толщина блока исходной структуры между интерфейсами КС. Состав данных фаз зависит от направления и периодичности плоскостей КС.

2.4.1. Перовскитоподобные структуры КС в системе Pb-Mn-O.

В работе [123] впервые было описано перовскитоподобное соединение $\text{PbMnO}_{2.75}$, в структуре которого присутствовали интерфейсы со структурой КС с заполненными позициями А-катионов. $\text{PbMnO}_{2.75}$ был получен отжигом под высоким давлением (7.8 ГПа) при 880°C в течение 3 часов. Это соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $A2/m$ и параметрами элементарной ячейки

$a = 32.232(5)\text{\AA}$, $b = 3.831(1)\text{\AA}$, $c = 35.671(5)\text{\AA}$, $\beta = 130.00(1)^\circ$. По данным электронной дифракции авторами [123] была предложена структурная модель, которая была уточнена с использованием нейтронографического эксперимента. Было показано, что в этом соединении присутствуют плоскости КС $(704)\frac{1}{2}[110]$. Структурообразующим элементом являются цепочки тетрагональных пирамид MnO_5 , формирующих псевдогексагональные каналы, параллельные направлению $[010]_p$. Схема образования этих каналов приведена на **Рис. 21**. Структуру данного соединения можно представить чередованием вдоль оси c перовскитных блоков, разделённых между собой интерфейсами КС. Данные интерфейсы представляют собой цепочки сдвоенных тетрагональных пирамид с катионами Pb^{2+} в А-позициях, причём катионы Pb^{2+} смещены из центра канала и располагаются в шахматном порядке вдоль направления $[010]$.

Позднее была определена структура соединения $\text{Pb}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ [124], также полученного под высоким давлением. Причём была получена многофазная смесь, и исследовать её рентгенографически не представлялось возможным из-за сильного перекрытия рефлексов. По данным электронной дифракции для отдельных кристаллитов была определена пространственная группа $R\bar{3}m$ и приблизительные параметры элементарной

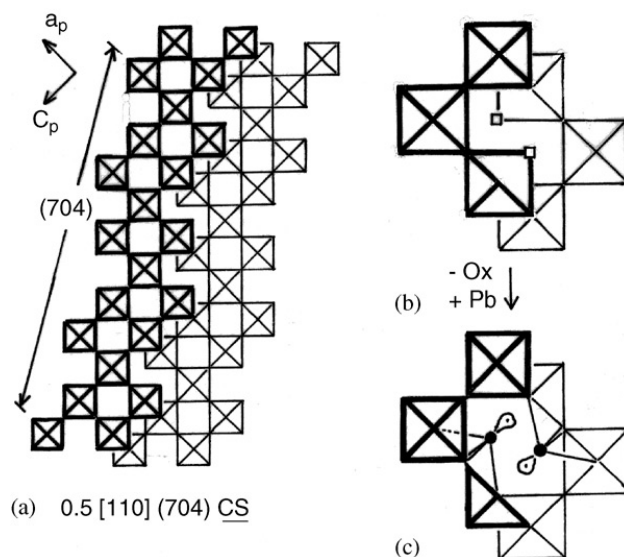


Рис. 21. Схема образования псевдогексагональных каналов в соединении $\text{PbMnO}_{2.75}$. [123]

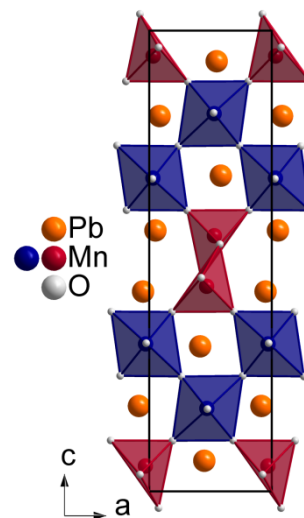


Рис. 22. Структура $\text{Pb}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$. [124]

ячейки, которые были уточнены по данным порошковой рентгеновской дифракции и составили $a = 5.736\text{\AA}$, $b = 3.800\text{\AA}$, $c = 21.562\text{\AA}$. Структура данного соединения была решена из данных просвечивающей электронной микроскопии (Рис. 22). Она представляет собой чередование перовскитных блоков, разделённых между собой интерфейсами, образованными плоскостями КС $(101)_p$, которые состоят из цепочек тетрагональных пирамид, соединённых через общее ребро. Следует отметить, что присутствие в перовскитном блоке активного ян-теллеровского катиона приводит к сильному искажению октаэдров в отличие от аналогичных соединений, содержащих в качестве В-катионов Fe^{3+} (Разделы 2.4.2, 2.4.3). [124]

2.4.2. Перовскитоподобные структуры КС в системе Pb-Fe-O.

Соединение $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ впервые было описано в 60-х годах прошлого века, оно было обнаружено при исследовании системы $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ при медленном перитектоидном разложении гексаферрита свинца $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ при температуре около 900°C [125]. Это соединение было получено также при длительном отжиге при температуре 800°C . Рентгенограмма полученного вещества была проиндексирована в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 7.788\text{\AA}$, $b = 15.78\text{\AA}$.

Структура этого соединения была интерпретирована по аналогии с соединением $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, которое кристаллизуется в структурном типе браунмиллерита, на основании сравнения ИК-спектров этих соединений. Предполагая, что полосы поглощения в ИК-спектре кальциевого феррита при $600\text{--}650\text{ см}^{-1}$ относятся к октаэдрам FeO_6 , а при $300\text{--}450\text{ см}^{-1}$ – к тетраэдрам FeO_4 , из визуального сходства ИК-спектров был сделан вывод, что $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ также имеет структуру браунмиллерита [126], несколько искажённую по сравнению с ферритом кальция. Это утверждение носило исключительно предположительный характер, так как в ИК-спектре полоса поглощения, отнесённая к тетраэдрам FeO_4 в $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, смещена в сторону меньших волновых чисел, то есть в сторону полосы поглощения октаэдров. По данным мессбауэровской спектроскопии катионы Fe^{3+} в данной структуре занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции, поэтому был сделан вывод о том, что данное соединение относится к структурному типу браунмиллерита. [126]

Но недавние исследования [127–130] позволили заключить, что это утверждение было неверным. Авторами [127] это соединение было получено по керамической методике отжигом простых оксидов при 800°C . По данным электронной и порошковой рентгеновской дифракции было установлено, что данное соединение кристаллизуется в

моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a_m = 29.881\text{\AA}$, $b_m = 3.884\text{\AA}$, $c_m = 16.062\text{\AA}$, $\beta = 98.49^\circ$ и пространственной группой $C2/m$ ($a_m = 3a_p + 7c_p$, $b_m = b_p$, $c_m = -4a_p + c_p$). Было показано, что данная структура содержит плоскости КС (Рис. 23), образующие псевдогексагональные каналы, в которых расположены катионы свинца. Причём они смещены из центра канала за счет наличия у катионов Pb^{2+} стереоактивной неподелённой электронной пары и располагаются в шахматном порядке вдоль направления $[010]_p$.

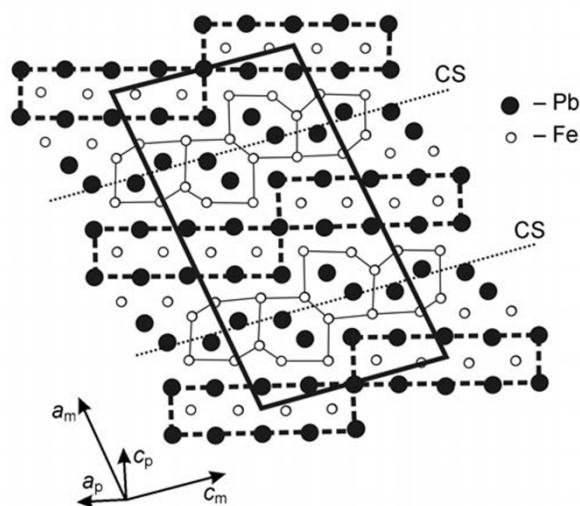


Рис. 23. Структура $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. [127]

стереоактивной неподелённой электронной пары и располагаются в шахматном порядке вдоль направления $[010]_p$.

Структура этого соединения может быть получена из перовскитной структуры путём периодического «внедрения» $(104)_p$ плоскостей КС со сдвиговым вектором $R = R_0 + R_1$, где $R_0 = \frac{1}{2}[110]_p$, $R_1 = \frac{1}{3}[001]_p$. Схема образования этих плоскостей проиллюстрирована на Рис. 24. На первом этапе происходит упорядочение анионных вакансий вдоль направления $[\bar{1}01]_p$, затем происходит кооперативный сдвиг одной части структуры относительно другой на вектор R_0 , после чего происходит релаксация полученной структуры на вектор R_1 , связанная с пространственным разделением А-катионов в псевдогексагональных каналах. При этом координация катионов Fe^{3+} понижается до 5 (тетрагональная пирамида) и образуется упорядоченная структура, в которой перовскитные блоки толщиной в два перовскитных слоя состава $[\text{PbFeO}_3]^-$ разделены анион-дефицитными интерфейсами состава $[\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_4]^{2+}$.

В структуре данного соединения блоки КС с плоскостями $(104)_p$ могут быть формально представлены как результат комбинации блоков с плоскостями $2(101)_p + (\bar{1}01)_p + (001)_p$ и составом $3\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{PbFe}_2\text{O}_3 + 8\text{PbFeO}_3 = \text{Pb}_{15}\text{Fe}_{16}\text{O}_{39}$, в которых перпендикулярные плоскости $(101)_p$ и $(\bar{1}01)_p$ делят структуру на прямоугольные перовскитные блоки, содержащие восемь октаэдров FeO_6 (Рис. 25). Также, в образцах данного соединения были обнаружены другие плоскости, например

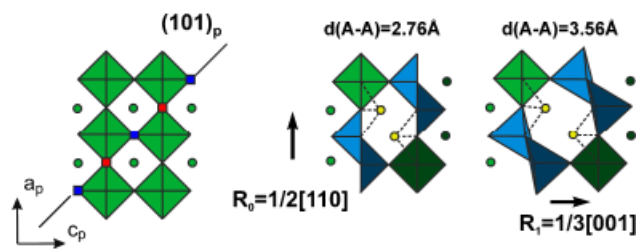


Рис. 24. Механизм образования плоскостей КС в соединении $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. [128]

$(\bar{3}05)_p$, которые могут быть представлены как $3(\bar{1}01)_p + 2(001)_p$ с составом $3\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_4 + 2\text{PbFe}_2\text{O}_3 + 10\text{PbFeO}_3 = \text{Pb}_{18}\text{Fe}_{20}\text{O}_{48}$, в котором перовскитные слои между интерфейсами со структурой КС имеют среднюю толщину в два октаэдра FeO_6 (Рис. 25). Такой катионный состав хорошо согласуется с результатами ЛРСА ($\text{Pb}:\text{Fe} = 0.9:1.0$). Образование таких структурных блоков связано с тем, что катионы Pb^{2+} за счет наличия у них неподелённой электронной пары стремятся образовать вокруг себя асимметричное координационное окружение. Таким образом, для данного соединения наблюдается зависимость ориентации плоскостей КС от состава структурного блока. [127,128]

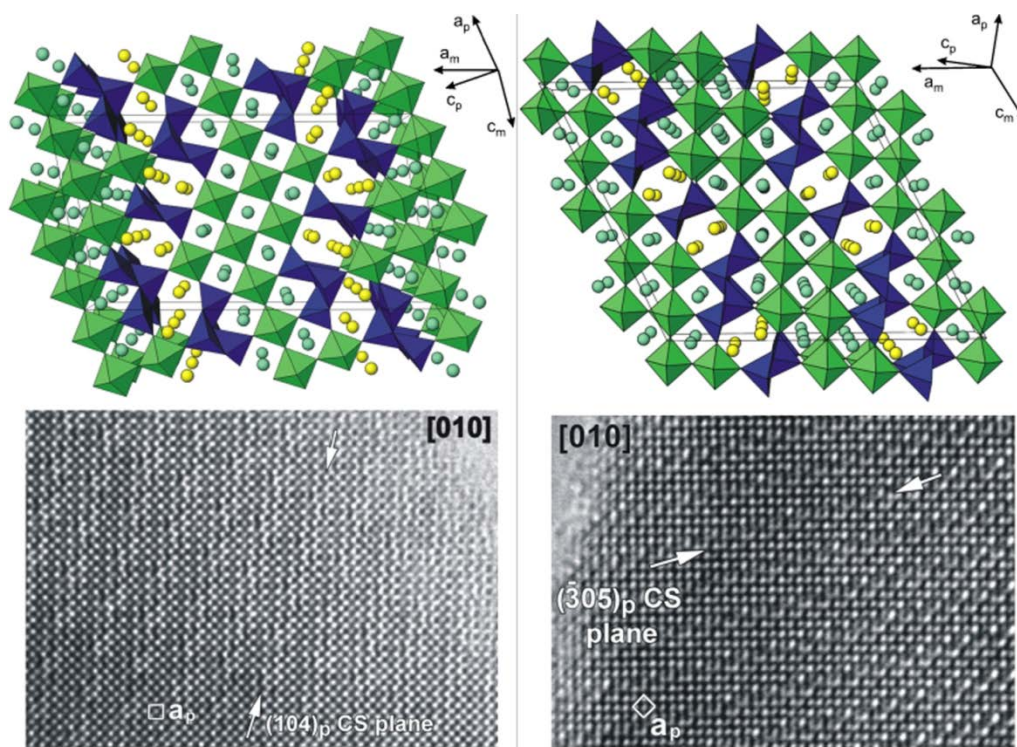


Рис. 25. Проекция [010] и изображения ЭМВР для соединений $\text{Pb}_{15}\text{Fe}_{16}\text{O}_{39}$ (слева) и $\text{Pb}_{18}\text{Fe}_{20}\text{O}_{48}$ (справа). [128]

2.4.3. Перовскитоподобные структуры КС в системе Рb-Ва-Fe-О.

Позднее авторами [131] были исследованы соединения $\text{Pb}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$: было получено в индивидуальном состоянии соединение состава $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$. По данным порошковой рентгеновской дифракции было установлено, что данное соединение кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 5.7689\text{\AA}$, $b = 3.9944\text{\AA}$, $c = 21.160\text{\AA}$ с пространственной группой $Pnma$ (при комнатной температуре), которые связаны с перовскитными параметрами следующими соотношениями: $a \approx \sqrt{2}a_p$, $b \approx a_p$, $c \approx 4\sqrt{2}a_p$ (a_p – параметр кубической перовскитной субъединицы). Структура этого соединения состоит из перовскитных блоков толщиной в

два октаэдрических слоя состава $[\text{BaFeO}_3]$, разделённых между собой интерфейсами, представляющими собой цепочки из сдвоенных тетрагональных пирамид, образованных вследствие возникновения плоскостей КС, состава $[\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_4]^{2+}$ (Рис. 26).

По данным мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe было показано, что все катионы железа в структуре находятся в степени окисления +3 и в двух неэквивалентных позициях: пятикоординированное вдоль плоскости КС (координационный полиэдр – тетрагональная пирамида) и шестикоординированное в перовскитном блоке (координационный полиэдр – искажённый октаэдр), что подтверждает данную структурную модель. Причём, для низкотемпературной модификации этого соединения цепочки тетрагональных пирамид FeO_5 неодинаковы, а связаны операцией зеркальной симметрии, то есть ориентированы в разные стороны и послойно упорядочены (упорядочение типа -L-R-L-R-, L – «левые» цепочки, R – «правые»). При повышении температуры происходит фазовый переход II рода, симметрия элементарной ячейки повышается до пространственной группы $Im\bar{3}m$, при этом цепочки разупорядочены.

Следует отметить, что катионы Ba^{2+} занимают позиции А-катионов исключительно в перовскитном блоке, а в псевдогексагональных каналах располагаются только катионы Pb^{2+} . Это можно объяснить с точки зрения электронного строения А-катионов. Катионы Pb^{2+} располагаются в шахматном порядке в псевдогексагональных каналах, образованных тетрагональными пирамидами, то есть располагаются на различной высоте вдоль оси b , так как там есть пространство для локализации их неподелённой электронной пары (Рис. 27). Авторы [131] провели расчёт функции локализации электронной плотности и показали, что рядом с атомами свинца находятся большие «лепестки», которые стерически активны и связаны с локализацией неподелённой электронной пары катионов

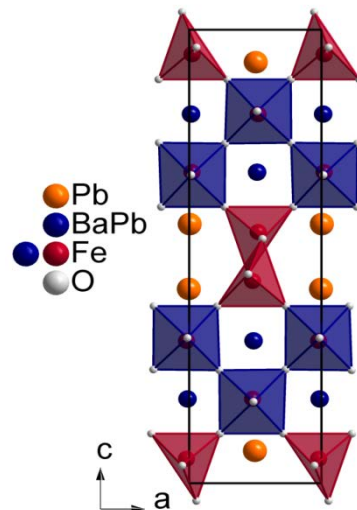


Рис. 26. Структура низкотемпературной модификации $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($Pnma$). [131]

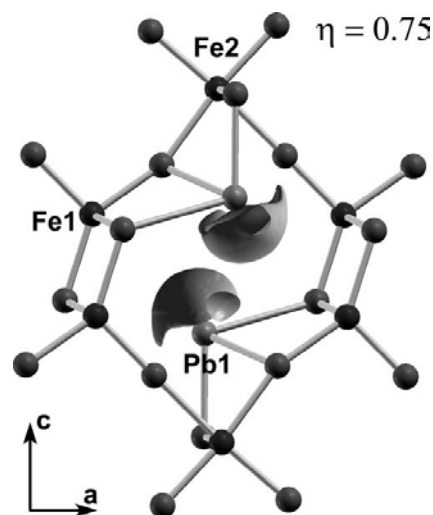


Рис. 27. Изображение изоповерхности электронной плотности около атомов Pb в псевдогексагональных каналах. [131]

Pb^{2+} . Изображение изоповерхности функции локализации электронов приведено на **Рис. 27**. В свою очередь, катионы Ba^{2+} наоборот тяготеют к симметричному окружению, что хорошо согласуется с тем фактом, что они занимают позиции А-катионов исключительно в перовскитном блоке. Следует отметить, что в случае $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$ образование плоскостей КС ориентации отличной от $[101]_p$, как в случае $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (**Раздел 2.4.2**), не наблюдается.

Несколько ранее в литературе было описано соединение состава $\text{Pb}_{1.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_5$ [132]. Данное соединение изоструктурно $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$. Различие между ними заключается только в степени искажения октаэдрического блока структуры. Сравнение структур $\text{Pb}_{1.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_5$ и $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$ приведено на **Рис. 28**. Большая степень искажения может быть обусловлена меньшим размером катионов Sr^{2+} по сравнению с Ba^{2+} (для КЧ = 12 $r_{\text{R}} = 1.44\text{\AA}$ и 1.60\AA , соответственно). Из-за малого размера катионов Sr^{2+} происходит уменьшение длин связей Sr-O, что приводит к повороту октаэдров в перовскитном блоке.

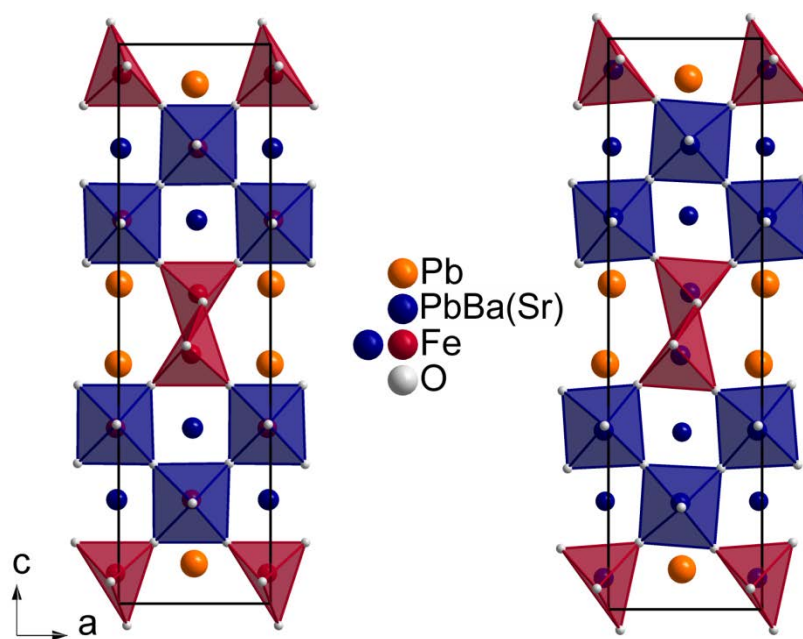


Рис. 28. Структуры соединений $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$ (слева) [131] и $\text{Pb}_{1.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_5$ (справа) [132].

2.5. Выводы из обзора литературы и постановка задачи.

На основании анализа литературы можно сделать следующие выводы:

- 1) практически не изучены структуры кристаллографического сдвига, в которых присутствует А-катион;
- 2) не изучены условия и кристаллохимические закономерности формирования гомологических рядов на основе этих соединений.

Соединения со структурой перовскита и производные от неё анион-дефицитные аналоги существуют для очень широкого набора элементов. Определяющим фактором формирования той или иной анион-дефицитной структуры, то есть типа упорядочения анионных вакансий, является катионный состав соответствующего интерфейса.

На основании исследований соединений $Pb_2Fe_2O_5$, $PbMnO_{2.75}$, $Pb_2Mn_2O_5$, $Pb_{1.33}Sr_{0.67}Fe_2O_5$, $Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$ можно сделать предположение, что они относятся к одному семейству анион-дефицитных перовскитов со структурами, полученными в результате формирования плоскостей кристаллографического сдвига. На примере соединений $Pb_{1.33}Sr_{0.67}Fe_2O_5$ и $Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$ было показано, что для образования структур, в которых образуются плоскости КС только с ориентацией $[101]_p$ необходимо наличие в составе катиона ЦЗЭ. А для образования интерфейсов со структурой КС должен присутствовать катион с неподелённой электронной парой, обеспечивающей наличие дополнительного сдвигового вектора при формировании плоскости. На основании этого можно предположить существование гомологического ряда анион-дефицитных перовскитов, связанного с увеличением толщины перовскитного блока. Состав такого гомологического ряда можно описать общей формулой $A_{n+2}B_{n+2}O_{3n+4} = A_2B_2O_4 + nABO_3$, в котором n – число перовскитных слоёв, которые чередуется вдоль оси c и разделены интерфейсами состава $A_2B_2O_4$, образованными плоскостями КС $\left((\bar{1}01)_p \frac{1}{2} [110]_p \right)$. Иначе формулу этого гомологического ряда можно записать в стандартном виде $A_nB_nO_{3n-2}$, тогда число октаэдрических слоёв, последовательно расположенных между плоскостями КС, равно $(n - 2)$. В таком случае соединения $Pb_{1.33}Sr_{0.67}Fe_2O_5$ и $Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$ можно считать членами гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$ с $n = 4$.

На основании анализа литературных данных были выбраны следующие направления работы:

- 1) выбор катионного состава соединений $A_nB_nO_{3n-2}$ на основе кристаллохимических особенностей и электронного строения А- и В-катионов;

- 2) оптимизация условий синтеза соединений $A_nB_nO_{3n-2}$ с различным набором А- и В-катионов;
- 3) разработка синтетических подходов для получения соединений с большей толщиной перовскитного блока структуры, расположенного между плоскостями КС ($n > 4$);
- 4) исследование структурных особенностей полученных соединений;
- 5) исследование магнитных свойств полученных соединений.

В данной работе был сделан акцент на исследовании Fe-содержащих фаз, так как именно катионы Fe^{3+} могут занимать позиции как перовскитном блоке структуры, так и в интерфейсах между ними в соединениях гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$.

В качестве объектов исследования были выбраны составы $n = 4 \div 6$ ($A_4B_4O_{10}$, $A_5B_5O_{13}$, $A_6B_6O_{16}$) члены ряда с общей формулой $A_n(B,B')_nO_{3n-2}$ ($A = Pb, Bi, Ba, La, Nd$; $B = Fe, Al, Ga, Co$, $B' = Fe, Co, Ti, Sc, Mg, Cr, In$), где B' – катион в перовскитном блоке структуры, B – в интерфейсе, образованном плоскостью КС.

В качестве отправной точки при выборе составов возможных соединений использовалось соединение $Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$, в котором плоскости КС чередуются вдоль направления $[101]_p$ с перовскитными блоками, толщиной в 2 перовскитных слоя. Более подробно структура этого соединения описана в **Разделе 2.4.3**. Данное соединение является антиферромагнетиком G-типа [131], то есть каждый магнитный момент окружён 6 антипараллельными к нему магнитными моментами [133]. В структуре этого соединения железо находится в двух различных кристаллохимических позициях (тетрагонально-пирамидальные и октаэдрические). Нами были предприняты попытки синтезировать соединения, в которых катионы железа замещаются на «немагнитные» катионы с целью получить структуры с упорядоченным расположением В-катионов. Такие замещения могут представлять интерес с точки зрения свойств соединений, так как наличие магнитных катионов только в анион-дефицитном интерфейсе со структурой КС может привести к образованию квази-одномерной магнитной структуры. Наличие же их только в перовскитном блоке может привести к образованию двумерной магнитной структуры, поскольку присутствие немагнитных катионов только в одном типе кристаллографических позиций может привести к изоляции магнитных подсистем друг от друга. Введение других магнитных катионов, таких как Cr, Co, может привести к появлению других обменных взаимодействий, в том числе и ферромагнитных.

3. Экспериментальная часть.

3.1. Исходные вещества.

В качестве исходных веществ использовались следующие вещества: PbO, BaCO₃, Bi₂O₃, La₂O₃, Nd₂O₃, Fe₂O₃, Fe(NO₃)₃*9.15H₂O, Ti (мет.), TiO₂, Sc₂O₃, Sc(NO₃)₃*4.15H₂O, Ga₂O₃, Al₂O₃, In₂O₃, Co₃O₄, Cr₂O₃. Чистота всех веществ составляла ≥ 99%. Содержание воды в кристаллогидратах определялось методом термогравиметрии.

3.2. Методы синтеза.

3.2.1. Керамический метод синтеза.

Стехиометрические количества исходных веществ взвешивались на аналитических весах Sartorius Research в расчёте на 0.5 г или 8 г (для нейтронной дифракции) конечного вещества, перетирались в агатовой ступке под ацетоном, прессовались в таблетки (5-20 мм в диаметре, давление 50-100 атм) и отжигались. Отжиги проводились в алундовых тиглях в несколько стадий в печах Nabertherm при температурах 800°C – 1020°C в течение 5 – 50ч. на воздухе или в токе аргона (вч) с промежуточными перетираниями для повышения гомогенности реакционной смеси.

Для La-содержащих образцов проводился предварительный отжиг La₂O₃ при 1000°C в течение 10ч.

Для мессбауэровской спектроскопии готовились образцы, обогащенные изотопом ⁵⁷Fe. Металлическое железо растворяли в избытке концентрированной HNO₃ (чда) и осаждали Fe₂O₃*xH₂O добавлением избытка концентрированного раствора аммиака. Затем полученный гидрат оксида отжигали на воздухе, фазовый состав контролировался рентгенографически.

3.2.2. Цитратный метод синтеза.

Цитратный метод синтеза использовался для получения соединения Pb₃Ba₂Fe₂Sc₂TiO₁₃ (Раздел 4.2.3.2.1). Стехиометрические количества нитратов Pb(NO₃)₂, Ba(NO₃)₂ (получены растворением PbO и BaCO₃ в HNO₃ (чда)), Sc(NO₃)₃*4.15H₂O и Fe(NO₃)₃*9.15H₂O были растворены в минимальном количестве воды. Растворимая соль титана была получена растворением металлического титана в перекиси водорода (H₂O₂ 30%) в присутствии раствора аммиака (NH₃*H₂O 25%) и пятикратного избытка лимонной

кислоты ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) в качестве комплексообразователя с образованием цитратопероксотитаната аммония $(NH_4)_8[Ti_4(C_6H_4O_7)_4(O_2)_4] \cdot 8H_2O$ [134,135]. Стехиометрическое количество раствора данного комплекса было добавлено к исходной смеси. Полученный раствор, содержащий катионы Pb, Ba, Fe, Sc, Ti в молярном соотношении 3:2:2:2:1, соответственно, был добавлен к расплаву лимонной кислоты, взятой в двадцатикратном молярном избытке. Смесь упаривалась до образования карамелеобразной массы, которая впоследствии отжигалась при температуре 850°C в течение 12ч. с образованием светло-коричневого порошка. Данный порошок прессовался в таблетки и отжигался при температурах 950-970°C на воздухе с промежуточными перетирами.

3.3. Методы исследования.

3.3.1. Порошковая рентгеновская дифракция.

Данные рентгеновской порошковой дифракции получены с использованием камеры Гинье IMAGE FOIL G670 «Huber» (излучение $CuK_{\alpha 1}$, монохроматор – Ge(111), съёмка на пропускание, детектор ImagePlate) и порошкового дифрактометра STOE STADIP (излучение $CoK_{\alpha 1}$, монохроматор – Ge(111), съёмка на пропускание, позиционно-чувствительный детектор). Образец, перетёртый в агатовой ступке, наносился на рентгеноаморфную лавсановую пленку с использованием рентгеноаморфного клея. Для профильного анализа рентгенограмм, индцирования и уточнения параметров элементарных ячеек использовались пакеты программ HuberG670, WinXPow [136]. Для проведения рентгенофазового (РФА) анализа образцов использовали базу данных ICDD PC-PDF2 [137].

Данные высокотемпературной рентгеновской дифракции получены с использованием порошкового дифрактометра Bruker D8-Advance (излучение $CuK_{\alpha 1}$, монохроматор Ge(111), съёмка на пропускание, Lynxeye PSD), оборудованного высокотемпературной камерой XTK-900 (Anton Paar).

Данные рентгеновской синхротронной дифракции для уточнения кристаллической структуры соединений получены на ID31 линии Европейского Центра Синхротронного Излучения (ESRF – European Synchrotron Radiation Facility), Гренобль, Франция. Синхротронный эксперимент проводился с постоянной длиной волны и восемью сцинтилляционными детекторами с установленными перед каждым из них кремниевыми анализаторами Si(111) в угловом диапазоне 1 – 40° 2 θ . Порошки образцов помещались в

тонкостенные боросиликатные капилляры, которые вращались в течение эксперимента. Температура образцов контролировалась с помощью обдува горячим воздухом.

3.3.2. Порошковая нейтронная дифракция.

Данные нейтронной порошковой дифракции получены с использованием порошкового дифрактометра высокого разрешения на тепловых нейтронах (HRPT – high resolution powder diffractometer). Для нагрева до 550К использовалась излучательная печь. Все измерения проводились на швейцарском источнике нейтронов SINQ (Swiss Spallation Neutron Source) на базе Института Пауля Шерера (PSI – Paul Sherrer Institut), Швейцария.

3.3.3. Уточнение кристаллических структур.

Полнопрофильное уточнение методом Ритвельда проводилось с использованием программы JANA2006 [138].

3.3.4. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА).

Для количественного определения катионов в образцах использовался метод ЛРСА (локальный рентгеноспектральный метод анализа) с применением сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6490LV (ускоряющее напряжение 30 кВ) и сканирующего электронного микроскопа JEOL 5510 (ускоряющее напряжение 30 кВ), оборудованных приставками «INCA» (Oxford Instruments). Образцы помещались на проводящую углеродную ленту, приклеенную на алюминиевый или медный держатели. Измерения проводились в лаборатории фундаментальных исследований проблем получения алюминия МГУ имени М.В. Ломоносова и в лаборатории EMAT (Electron Microscopy for Material Science), университет Антверпена, Бельгия.

3.3.5. Электронная дифракция (ЭД), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ЭМВР), HAADF-STEM, STEM-EELS.

Изображения ЭД получены с использованием просвечивающего электронного микроскопа Philips CM20 (ускоряющее напряжение 200 кВ) и электронного микроскопа FEI Technai G², изображения HAADF-STEM (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, темнопольная микроскопия в неупруго рассеянных электронах в сканирующем режиме) с помощью электронного микроскопа FEI Technai G² (ускоряющее напряжение 200 кВ). Изображения ЭМВР получены на микроскопе JEOL4000 (ускоряющее напряжение 400 кВ). Данные STEM-EELS (scanning transmission electron microscopy with electron energy-loss spectroscopy, просвечивающая электронная микроскопия в сканирующем режиме с использованием спектроскопии энергетических потерь электронов) были получены с применением микроскопа FEI Titan 80-300 (ускоряющее напряжение 120 кВ). Для записи данных использовался зондовый пучок размером около 1 Å. Получение изображений происходило в режиме визуализации спектра, то есть образец сканировался электронным зондом и спектры EELS регистрировались в каждой точке вместе с сигналом HAADF-STEM.

Изображения HAADF-STEM позволяют различить катионное упорядочение в структуре за счет изменения интенсивности пятен на изображении, которая пропорциональна Z^n ($1 < n < 2$), где Z – средний атомный номер в колонке атомов.

Обработка изображений проводилась с использованием программы TIA (TEM Imaging & Analysis). Образцы помещались на полимерную пленку с напылённым углеродом, помещённую на медную сетку. Данные исследования проводились в лаборатории ЕМАТ, университет Антверпена, Бельгия.

3.3.6. Мессбауэровская спектроскопия.

Мессбауэровские эксперименты выполнены на спектрометре электродинамического типа с постоянным ускорением. В качестве источника использовался ⁵⁷Co в матрице родия (⁵⁷Co/Rh). Калибровка диапазона скоростей и нулевого значения проводилась по мессбауэровским спектрам α-Fe при комнатной температуре. Спектры обрабатывались с помощью программы UnivemMS [139]. Измерения проводились на кафедре радиохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

3.3.7. Метод валентности связи.

Оценка валентности различных В-катионов проводилась по методу валентных усилий. Расчёт валентности связи проводился по формуле $s = \exp\left(\frac{R_0 - R}{B}\right)$, где $B = 0.37$ – эмпирически определённая константа, R_0 – константа, определённая для каждой пары катион-анион при комнатной температуре, R – длина связи, [Å] [140]. Для расчётов при температурах выше комнатной вводилась поправка на коэффициент R_0 : согласно [140] температурная зависимость $R_0(T) = R_0 + \frac{dR}{dT}\Delta T$, где ΔT – разность между температурой эксперимента и комнатной температурой, коэффициент $\frac{dR}{dT}$ определялся из зависимости, приведенной в [140] и составил $4.5 \cdot 10^{-5} \text{ Å} \cdot \text{K}^{-1}$ для катионов Fe^{3+} .

3.3.8. Магнитные измерения.

Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости проводились с помощью магнетометра Quantum Design MPMS SQUID и вибрационного магнетометра VSM Quantum Design PPMS при различных температурах и полях до 5Т. Эксперименты при повышенных температурах проводились с использованием вакуумированной печи. Указанные исследования выполнены в Национальном институте химической физики и биофизики, Таллин, Эстония.

4. Результаты.

4.1. Синтез и исследование соединений с общей формулой $A_nB_nO_{3n-2}$ ($n = 4$).

4.1.1. Синтез и рентгенофазовый анализ соединений $PbBaBV'O_5$ ($B, B' = Fe, Ga, Al, Cr, Sc, Co$).

Для синтеза соединений с общей формулой $A_nB_nO_{3n-2}$ с $n = 4$ были выбраны составы с разными В-катионами, которые по своим кристаллохимическим характеристикам предположительно могут упорядоченно занимать различные позиции в структуре (пяти- и шестикоординационные, соответственно). Составы исходных смесей, соответствующих предполагаемым соединениям, приведены в **Табл. 3П**.

РФА для образцов этих соединений показал, что все образцы неоднородные с различным содержанием примесей. Фазовый состав смесей показан в **Табл. 4П**. Следует отметить, что попытки замещения железа на галлий и алюминий в анион-дефицитных интерфейсах и на скандий и хром в перовскитных блоках в соединениях со структурой четвертого гомолога не увенчались успехом.

4.1.2. Структурная модель $PbBaFeCoO_5$.

Из результатов РФА видно, что соединение, изоструктурное $Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$, образуется только в случае $PbBaFeCoO_5$. На **Рис. 29** приведены рентгенограммы $PbBaFeCoO_5$ и $Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$. Видно, что дифрактограммы похожи, но рефлексы образца с кобальтом смещены относительно линий $Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$ в сторону больших значений 2θ , то есть объём элементарной ячейки уменьшился, что хорошо согласуется с результатами индирования (**Табл. 1**, пространственная группа $Pnma$ была выбрана по аналогии с $Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$). Так как ионный радиус Co^{3+} меньше ионного радиуса Fe^{3+} (**Табл. 1**), то можно предположить, что кобальт замещает железо в структуре.

Табл. 1. Параметры элементарных ячеек $Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$ [131] и $PbBaFeCoO_5$.

Состав	$Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$	$PbBaFeCoO_5$
a, Å	5.7689(3)	5.75949(5)
b, Å	3.9944(2)	4.00929(4)
c, Å	21.160(1)	20.9721(2)
V, Å ³	487.60(7)	484.27(1)

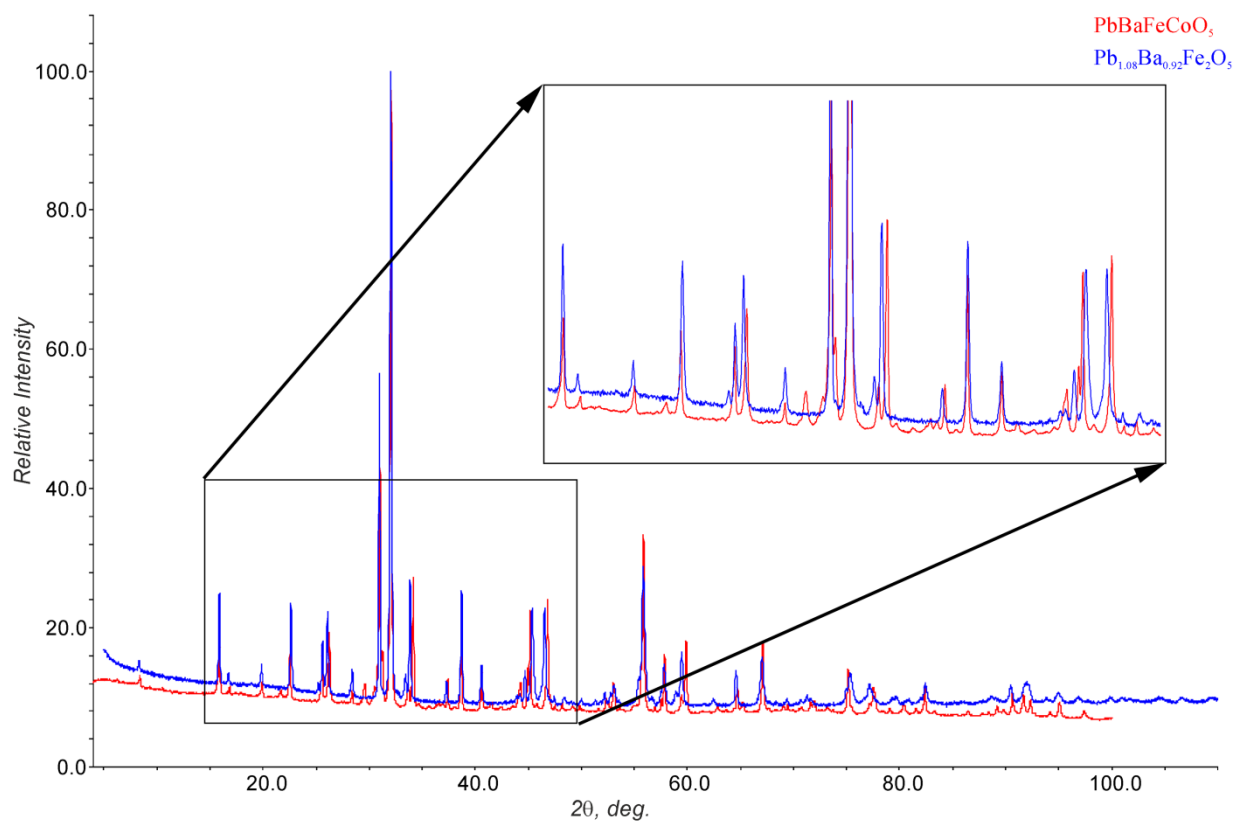


Рис. 29. Рентгенограммы соединений $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$ [131] и PbBaFeCoO_5 . Небольшой сдвиг рефлексов свидетельствует об изменении параметров элементарной ячейки.

Для данного соединения изображения HAADF-STEM (**Рис. 30**) демонстрируют идеальное чередование перовскитных блоков, соответствующее $n = 4$ члену гомологического ряда $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$: два перовскитных слоя разделены между собой интерфейсом с шахматным упорядочением атомных колонок (для зоны [100]).

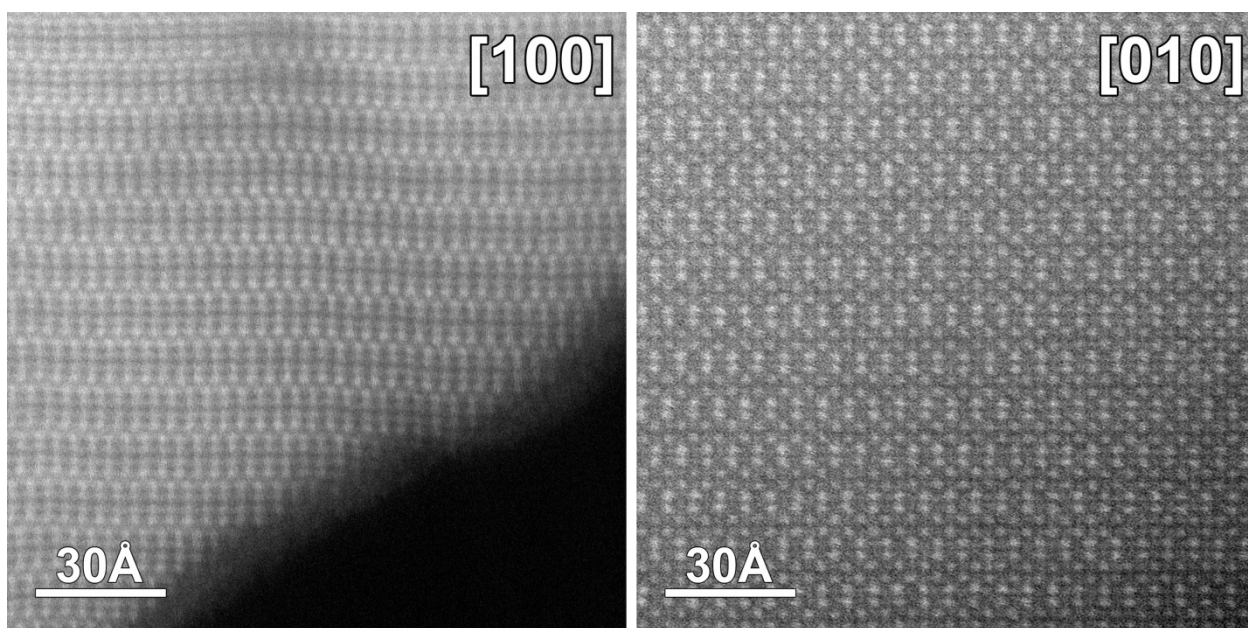


Рис. 30. Изображения HAADF-STEM для PbBaFeCoO_5 для зон [100] и [010].

Данные порошковой рентгеновской дифракции и HAADF-STEM хорошо согласуются с данными, полученными примерно в это же время авторами [141] для аналогичного соединения PbBaFeCoO_5 ($a = 5.7583 \text{ \AA}$, $b = 4.0087 \text{ \AA}$, $c = 20.9558 \text{ \AA}$, $Pnma$), изоструктурного $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$ [131].

На **Рис. 31** приведены изображения ЭД с трёх основных зон для $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$ и PbBaFeCoO_5 . Изображения ЭД для PbBaFeCoO_5 , так же как и $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$, могут быть проиндексированы в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a \approx 5.7 \text{ \AA}$, $b \approx 4.0 \text{ \AA}$, $c \approx 21.0 \text{ \AA}$. Однако для данных ЭД наблюдается некоторое отличие от литературных данных [141]. Оно заключается в том, что на изображении для зоны $[001]$ PbBaFeCoO_5 присутствуют дополнительные рефлексы $hk0$, запрещённые пространственной группой $Pnma$ ($hk0$: $h = 2n$), не являющиеся результатом двойной дифракции (показаны красным на **Рис. 31**). Анализ условий систематических погасаний показал, что данные рефлексы относятся к I -центрированной элементарной ячейке. Следует отметить, что высокотемпературная модификация соединения $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$ характеризуется пространственной группой $Imma$, которая при охлаждении до комнатной температуры трансформируется в $Pnma$ за счёт послойного чередования разноориентированных цепочек (**Рис. 32**) [131]. Если же упорядочения не

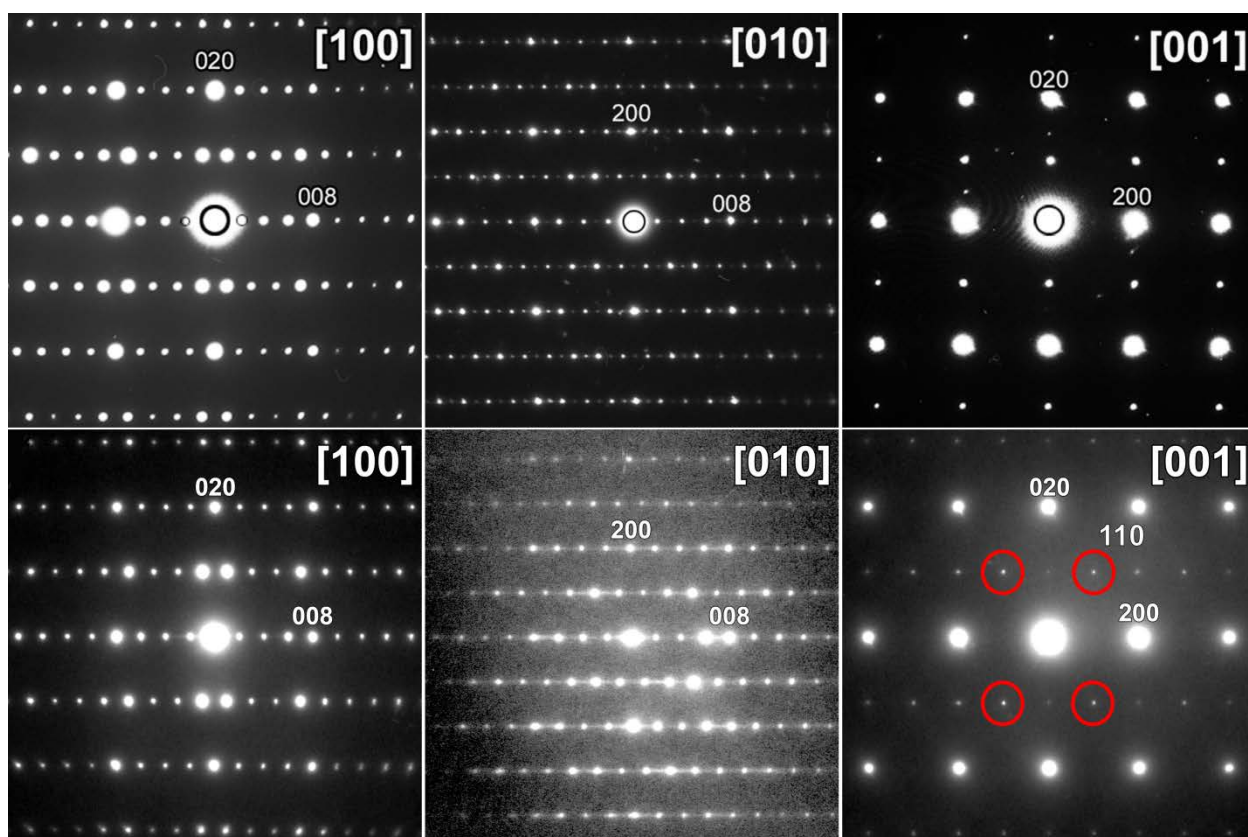


Рис. 31. Изображения ЭД с трёх основных зон для $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$ [131] (сверху) и PbBaFeCoO_5 (снизу). Рефлексы, относящиеся к I -центрированной ячейке показаны красным.

происходит, а образуется структура, в которой вдоль оси c чередуются слои с цепочками с одинаковой ориентацией, то I -центрировка при переходе от высоких температур к низким будет сохраняться. Соединение при этом будет иметь симметрию $I2/m$.

При понижении температуры возможны два различных варианта понижения симметрии (**Рис. 32**):

- 1) $Imma \rightarrow Pnma$, при этом цепочки пирамид послойно упорядочиваются в структуре вдоль оси c , то есть наблюдается чередование L и R цепочек;
- 2) $Imma \rightarrow I2/m$, в случае моноклинного искажения наблюдается упорядочение цепочек в анион-дефицитном интерфейсе по типу -L-L-L- или -R-R-R-.

Поскольку с точки зрения исходного разупорядочения (L-, R-), обе ориентации являются равновероятными, то возникает доменная структура с локальным упорядочением цепочек по типу -L-L-L- или -R-R-R- (приведены на **Рис. 32**) и

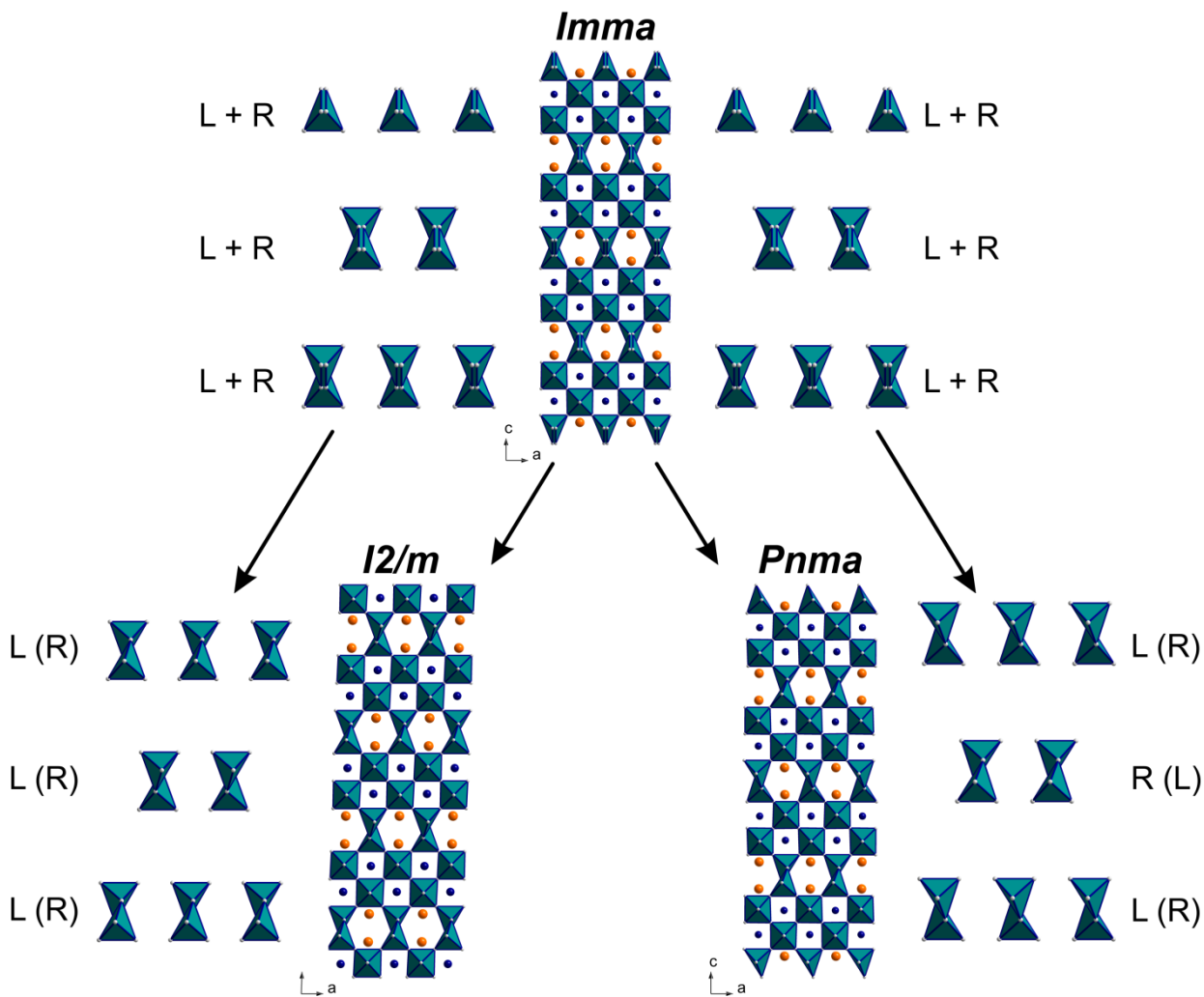


Рис. 32. Схема трансформации структуры и изменения ориентации цепочек тригональных бипирамид при понижении симметрии структуры от ромбической $Imma$ до моноклинной $I2/m$ и ромбической $Pnma$.

упорядочением типа (-L-R-) на границе домена.

Для низкотемпературной модификации $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$ чередование цепочек соответствует (-L-R-L-R-), в то время как в случае PbBaFeCoO_5 реализуются оба варианта чередования с образованием доменной структуры с доменами двух типов, характеризующихся разными типами чередования цепочек пирамид. То есть, изображения ЭД представляют собой суперпозицию двух дифракционных картин (моноклинной I -центрированной с малым углом моноклинности ($\beta \approx 90^\circ$) и примитивной ромбической). На изображении ЭД для PbBaFeCoO_5 с зоны [010] (**Рис. 31**) вдоль направления c^* видна диффузная интенсивность вместо ярких рефлексов, что подтверждает предположение о доменной структуре данного соединения.

Дальнейшее исследование структуры и распределения катионов по позициям нами не проводилось.

4.2. Синтез и исследование соединений с общей формулой $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$ ($n = 5$).

Согласно данным мессбауэровской спектроскопии в структуре $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$ все катионы железа находятся в степени окисления +3 [131]. Это значит, что анион-дефицитный интерфейс имеет формальный заряд +2 $[\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_4]^{2+}$, а перовскитные блоки – $2[\text{BaFeO}_3]^-$. Поэтому для увеличения толщины перовскитного фрагмента структуры необходимо добавить электронейтральный октаэдрический слой. В качестве него был выбран Fe-содержащий перовскитный фрагмент состава ViFeO_3 . Катионы Vi^{3+} изоэлектронны Pb^{2+} и также обладают неподелённой электронной парой, то есть способны участвовать в образовании плоскостей КС по механизму, приведённому на **Рис. 24**. Состав полученного соединения соответствовал бы $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{ViFe}_5\text{O}_{13}$. Нами впервые было получено соединение со структурой $n = 5$ члена гомологического ряда $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$ состава $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{ViFe}_5\text{O}_{13}$.

4.2.1. Синтез и исследование соединения $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{ViFe}_5\text{O}_{13}$.

Однофазные образцы состава $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{ViFe}_5\text{O}_{13}$ были получены твердофазным методом при температурах 850-950°C. По данным порошковой рентгеновской дифракции, соединение $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{ViFe}_5\text{O}_{13}$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 5.7549(9)\text{Å}$, $b = 3.9609(5)\text{Å}$, $c = 27.018(4)\text{Å}$ с пространственной

группой $Ammm$ (центрировка была определена по данным ЭД (см. ниже)). Параметры элементарной ячейки для $Pb_2Ba_2ViFe_5O_{13}$ хорошо согласуются с предположением, что данное соединение является $n = 5$ членом гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$. Так, сравнение с параметрами элементарной ячейки $Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$ показало, что для них a и b примерно равны, различаются только параметры c на величину $\sim 5.5\text{\AA}$, что составляет диагональ перовскитной ячейки, то есть элементарная ячейка $Pb_2Ba_2ViFe_5O_{13}$ содержит на один октаэдрический слой больше, чем $Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$.

Катионный состав полученного соединения определялся методом ЛРСА и соответствует $Pb_{2.0(1)}Ba_{2.1(1)}Vi_{1.0(1)}Fe_{4.9(2)}$, что хорошо согласуется с номинальным составом $Pb_2Ba_2ViFe_5O_{13}$.

Анализ изображений ЭД при комнатной температуре выявил, что для зоны $[010]$ наблюдается слабое расщепление рефлексов параллельно направлению $00l$ обратной решётки (**Рис. 33**). Это свидетельствует о наличии моноклинного искажения с углом моноклинности $\beta \approx 90^\circ$, но $\beta \neq 90^\circ$, то есть соединение $Pb_2Ba_2ViFe_5O_{13}$ при комнатной температуре существует в моноклинной модификации. Подобное расщепление свидетельствует об образовании сдвоенных моноклинных доменов, связанных операцией зеркальной симметрии по мотиву, приведённому для $PbBaFeCoO_5$ (см. выше).

Из изображений ЭД были определены приблизительные параметры элементарной ячейки: $a \approx 5.7\text{\AA} \approx \sqrt{2}a_p$, $b \approx 4.0\text{\AA} \approx a_p$, $c \approx 27.0\text{\AA} \approx 9.7\text{\AA} + 3\sqrt{2}a_p$. Из условий погасаний, полученных при анализе изображений электронной дифракции, была определена центрировка A ($hkl: k + l = 2n$). Видно, что на изображении для зоны $[001]$ (**Рис. 33**) присутствуют рефлексы, запрещённые симметрией пространственной группы ($0k0: k \neq 2n$), их появление связано с дифракцией с Лауэ зоны первого порядка.

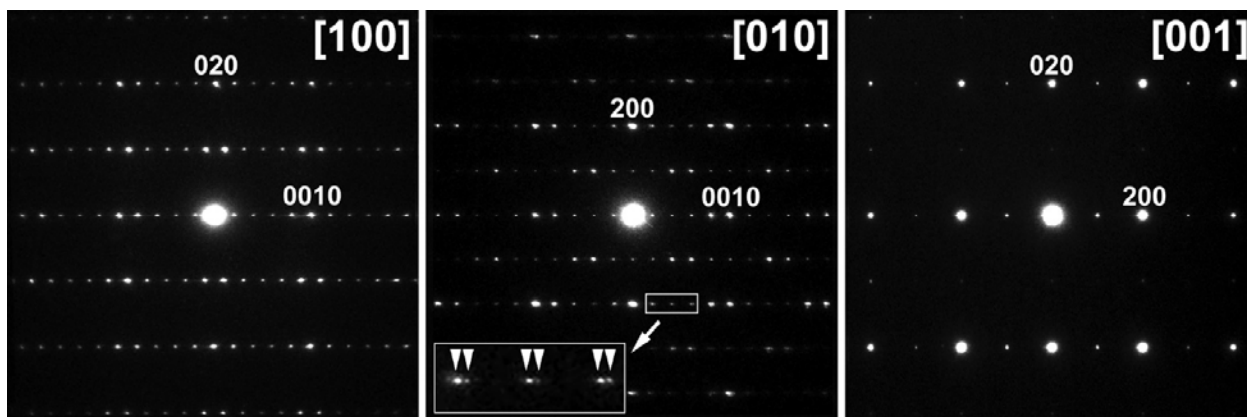


Рис. 33. Изображения ЭД $Pb_2Ba_2ViFe_5O_{13}$ при комнатной температуре, на вставке увеличенные изображения расщеплённых рефлексов.

Изображения HAADF-STEM для $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ демонстрируют упорядочение А-катионов. Так как контраст пропорционален Z , можно наблюдать ярко выраженные колонки атомов, сформированные А-катионами. Изображения HAADF-STEM для $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ для зон $[100]$ и $[010]$ представлены на **Рис. 34**. Они свидетельствуют об упорядочении атомных колонок А-катионов по мотиву пятого гомолога, то есть наблюдается чередование вдоль направления $[001]$ перовскитных блоков толщиной в три октаэдрических слоя, разделённых между собой анион-дефицитным интерфейсом.

Характер расщепления рефлексов на изображениях ЭД хорошо согласуется с данными синхротронного дифракционного эксперимента, полученными при различных

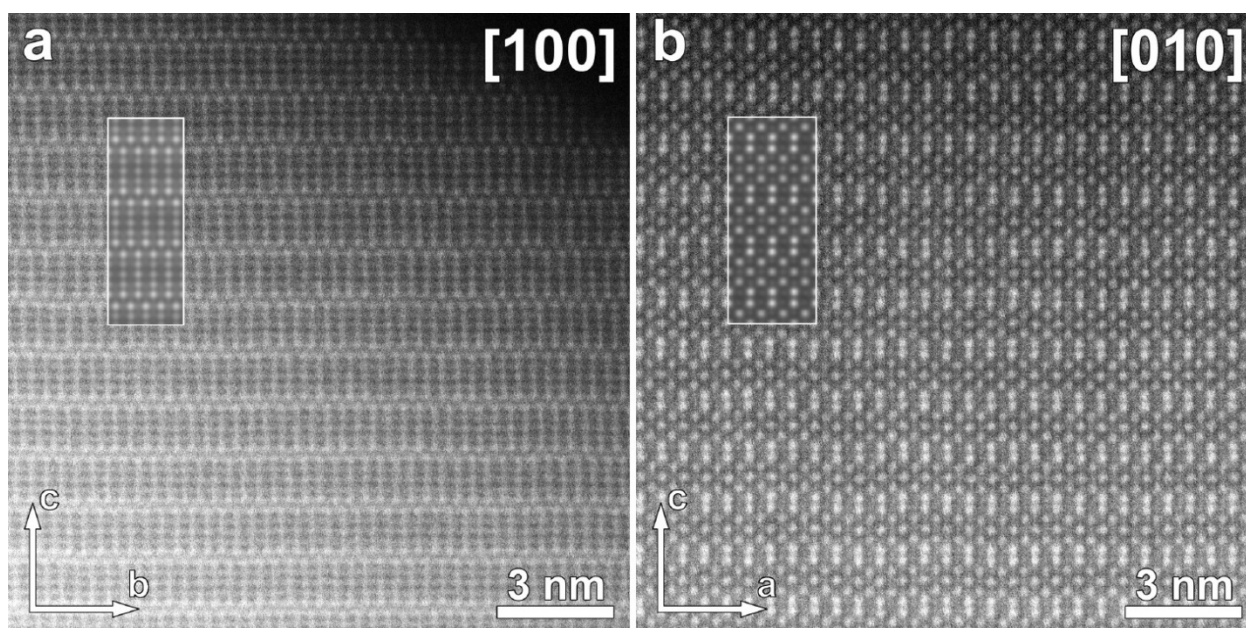


Рис. 34. Изображения HAADF-STEM $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ для зон $[100]$ (а) и $[010]$ (б). Прямоугольниками обведены симуляции изображений ($t = 65\text{\AA}$ (а), $t = 9\text{\AA}$ (б)).

температурах (**Рис. 35**). Группы рефлексов $h0l$ и hkl при понижении температуры претерпевают уширение и понижение интенсивности, что свидетельствует о моноклинном характере искажения структуры. Это хорошо видно на примере рефлекса (106) , для которого при понижении температуры наблюдается расщепление на (106) и $(\bar{1}06)$ в предположении моноклинной симметрии с малым значением угла ($\beta \approx 90.45^\circ$) и пространственной группой $A2/m$. По-видимому, соединение $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ претерпевает структурный переход в указанном температурном диапазоне, поэтому для структурных экспериментов были выбраны такие температуры, при которых существует только одна из структурных модификаций. Кристаллическая структура соединения $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ была решена по данным порошковой нейтронной дифракции при температурах 300К (RT) и 1000К (HT).

Уточнение кристаллической структуры для высокотемпературного эксперимента проводилось в предположении «внедрения» третьего октаэдрического слоя в структуру $n = 4$ гомолога ($\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$ [131]) в предположении пространственной группы $Ammm$. По аналогии с $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$ в позиции А-катионов в анион-дефицитном блоке были помещены катионы Pb^{2+} , позиции в перовскитном блоке при этом совместно заселены катионами Bi^{3+} и Ba^{2+} . На первом этапе уточнения заселённости А-катионов в перовскитном блоке задавались в приближении статистического распределения, затем проводилось уточнение параметров атомного смещения (ADP – atomic displacement parameter). Конечное уточнение заселённостей проводилось для уже полученных значений ADP. Уточнение параметров атомного смещения показало, что для атома O4 наблюдается большое значение компоненты U_{11} , что обусловлено тем, что этот атом смещается вдоль направления a из позиции с кратностью 4 в 8-кратную позицию с половинной заселённостью. Данное смещение свидетельствует о разупорядоченном характере распределения «правых» и «левых» цепочек тригональных бипирамид (подтверждение типа координационного полиэдра приведено ниже) в анион-дефицитном интерфейсе. Данные порошкового эксперимента представлены в **Табл. 2**. Координаты атомов, заселённости позиций и параметры атомного смещения приведены в **Табл. 3**, профиль уточнения показан на **Рис. 36**, основные межатомные расстояния представлены в **Табл. 4**.

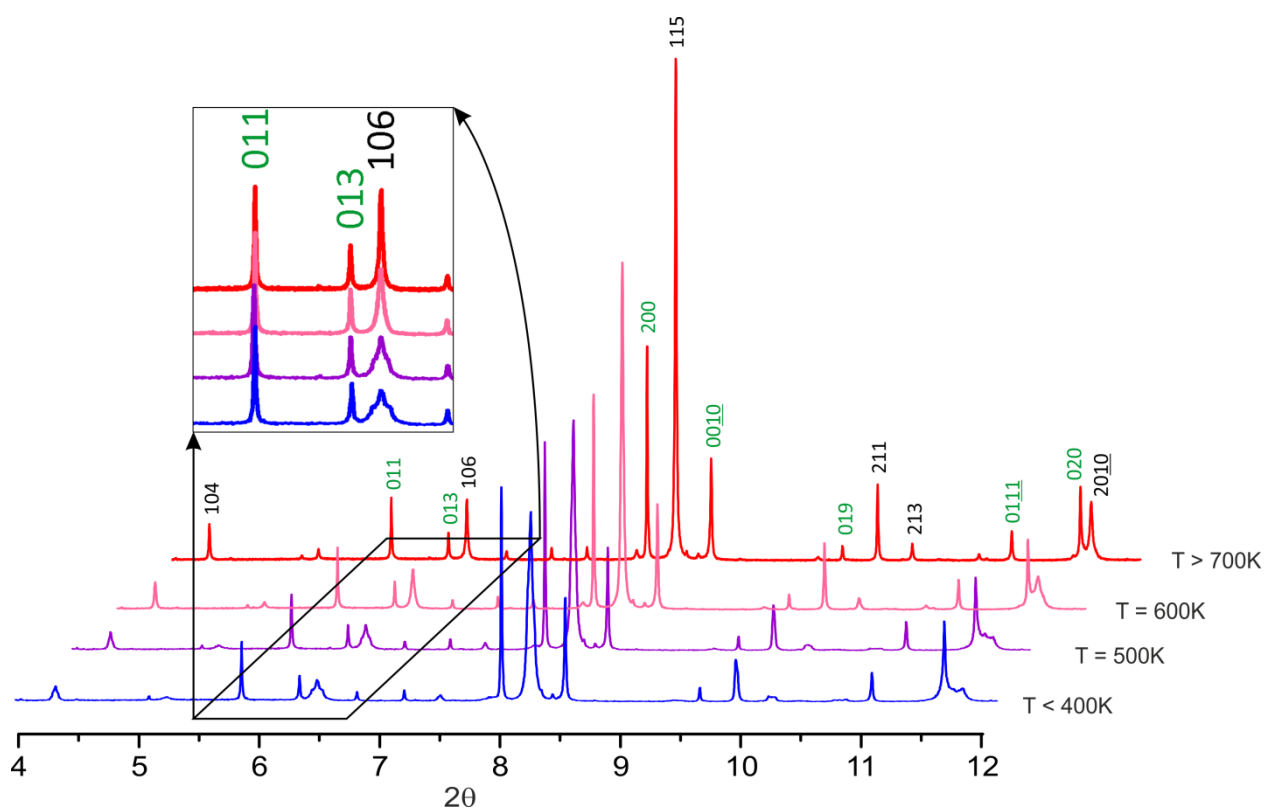


Рис. 35. Данные синхротронных экспериментов для $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ при различных температурах.

Табл. 2. Основные кристаллографические параметры $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$.

Состав	$\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$	
пространственная группа	$A2/m$	$Ammm$
параметры элементарной ячейки	$a = 5.7530(2)\text{\AA}$	$a = 5.8145(1)\text{\AA}$
	$b = 3.9602(1)\text{\AA}$	$b = 4.0088(1)\text{\AA}$
	$c = 27.018(1)\text{\AA}$	$c = 27.2477(6)\text{\AA}$
	$\beta = 90.777(4)$	
объём элементарной ячейки, \AA^3	615.49(4)	635.12(3)
число формульных единиц, Z	2	2
расчётная плотность, г/см^3	7.472	7.241
температура эксперимента, К	300	1000
тип излучения, длина волны	нейтроны, $\lambda = 1.8857\text{\AA}$	
R_F , %	1.8	3.1
R_P , %	4.6	4.5
R_{WP} , %	5.9	5.6

Табл. 3. Координаты атомов, заселённости позиций и параметры атомного смещения для соединения $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$.

Атом	Позиция	Заселённость	x/a	y/b	z/c	U_{iso} , \AA^2
$\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ (T = 300K)						
Pb0	$4i$	1	0.492(1)	0.5	0.3076(2)	0.0175(9)
BaBi1	$4i$	0.60Ba+0.40Bi	-0.002(1)	0	0.0956(2)	0.0175(9)
BaBi2	$2d$	0.80Ba+0.20Bi	0.5	0.5	0.5	0.0175(9)
Fe0	$4i$	1	-0.014(1)	0	0.2924(2)	0.0063(4)
Fe1	$4i$	1	0.490(1)	0	0.3984(2)	0.0063(4)
Fe2	$2b$	1	0	0	0.5	0.0063(4)
O1	$4i$	1	0.499(2)	0.5	0.3883(3)	0.0101(4)
O2	$4i$	1	0.241(2)	0	0.4457(5)	0.0101(4)
O3	$4i$	1	0.247(2)	0	0.5537(6)	0.0101(4)
O4	$4i$	1	0.245(2)	0	0.3352(3)	0.0101(4)
O5	$4i$	1	0.278(1)	0	0.6665(3)	0.0101(4)

O6	4i	1	0.053(1)	0	0.2206(3)	0.0101(4)
O7	2a	1	0	0	0	0.0101(4)

$\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ (T = 1000K)

Pb0	4j	1	0.5	0.5	0.3067(2)	0.045(2)
BaBi1	4i	0.60Ba+0.40Bi	0	0	0.0966(3)	0.035(2)
BaBi2	2d	0.80Ba+0.20Bi	0.5	0.5	0.5	0.044(4)
Fe0	4i	1	0	0	0.2929(2)	0.018(1)
Fe1	4j	1	0.5	0	0.3977(2)	0.021(1)
Fe2	2b	1	0	0	0.5	0.025(2)
O1	4j	1	0.5	0.5	0.3870(4)	0.036(3)
O2	8n	1	0.249(1)	0	0.4457(3)	0.033(1)
O3	8n	1	0.2667(9)	0	0.3342(2)	0.032(1)
O4	8n	0.5	0.047(1)	0	0.2185(3)	0.015(2)
O5	2a	1	0	0.5	0.5	0.022(3)

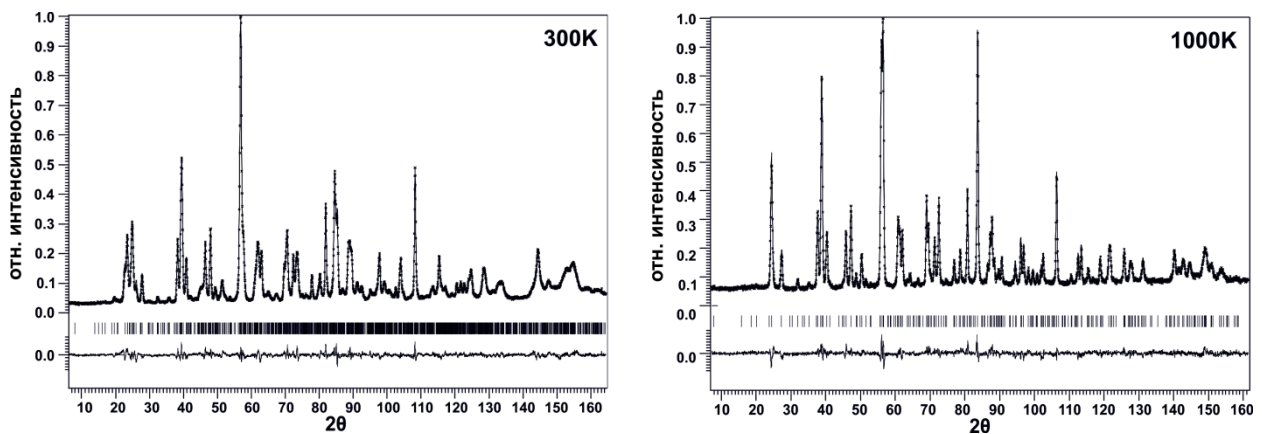


Рис. 36. Экспериментальная, расчётная и разностная нейтронограммы соединения $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ при T = 300K (слева) и T = 1000K (справа).

Табл. 4. Основные межатомные расстояния (Å) в структуре $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$.

300K			
Pb0-O1	$1 \times 2.18(1)$	Fe0-O4	$1 \times 1.87(1)$
Pb0-O4	$2 \times 2.557(7)$	Fe0-O5	$1 \times 1.90(1)$
Pb0-O5	$2 \times 2.475(6)$	Fe0-O6	$1 \times 1.98(1)$
Pb0-O6	$1 \times 2.734(9)$	Fe0-O6	$2 \times 2.023(2)$
		BVS(Fe0)	2.95

BaBi1-O1	1 × 2.90(1)		
BaBi1-O1	1 × 2.92(1)	Fe1-O1	2 × 2.000(2)
BaBi1-O2	2 × 2.65(1)	Fe1-O2	1 × 1.93(2)
BaBi1-O3	2 × 2.70(1)	Fe1-O3	1 × 1.98(2)
BaBi1-O4	2 × 3.072(8)	Fe1-O4	1 × 2.20(1)
BaBi1-O5	2 × 3.177(8)	Fe1-O5	1 × 2.22(1)
BaBi1-O7	1 × 2.584(5)	BVS(Fe1)	2.81
BaBi2-O1	2 × 3.019(8)	Fe2-O2	2 × 2.03(1)
BaBi2-O2	4 × 2.87(1)	Fe2-O3	2 × 2.02(1)
BaBi2-O3	4 × 2.86(1)	Fe2-O7	2 × 1.980(1)
BaBi2-O7	2 × 2.877(1)	BVS(Fe2)	3.05
1000K			
Pb0-O1	1 × 2.141(9)	Fe0-O3	2 × 1.916(6)
Pb0-O3	4 × 2.559(4)	Fe0-O4	1 × 2.045(9)
Pb0-O4	2 × 2.662(6)	Fe0-O4	2 × 2.047(2)
		BVS(Fe0)	2.98
BaBi1-O1	2 × 2.941(2)		
BaBi1-O2	4 × 2.728(7)	Fe1-O1	2 × 2.025(2)
BaBi1-O3	4 × 3.160(6)	Fe1-O2	2 × 1.96(1)
BaBi1-O5	1 × 2.631(8)	Fe1-O3	2 × 2.199(7)
		BVS(Fe1)	3.04
BaBi2-O1	2 × 3.08(1)		
BaBi2-O2	8 × 2.887(6)	Fe2-O2	4 × 2.069(9)
BaBi2-O5	2 × 2.907(1)	Fe2-O5	2 × 2.004(1)
		BVS(Fe2)	3.05

Структура данного соединения представляет собой чередование перовскитных модулей вдоль направления [001], разделённых между собой анион-дефицитными интерфейсам, образованными плоскостями $КС(101)_p$ (Рис. 37). Октаэдры, соединённые между собой через вершины, образуют квазидвумерный перовскитный блок толщиной в три октаэдрических слоя. Перовскитные модули соединяются между собой через слои

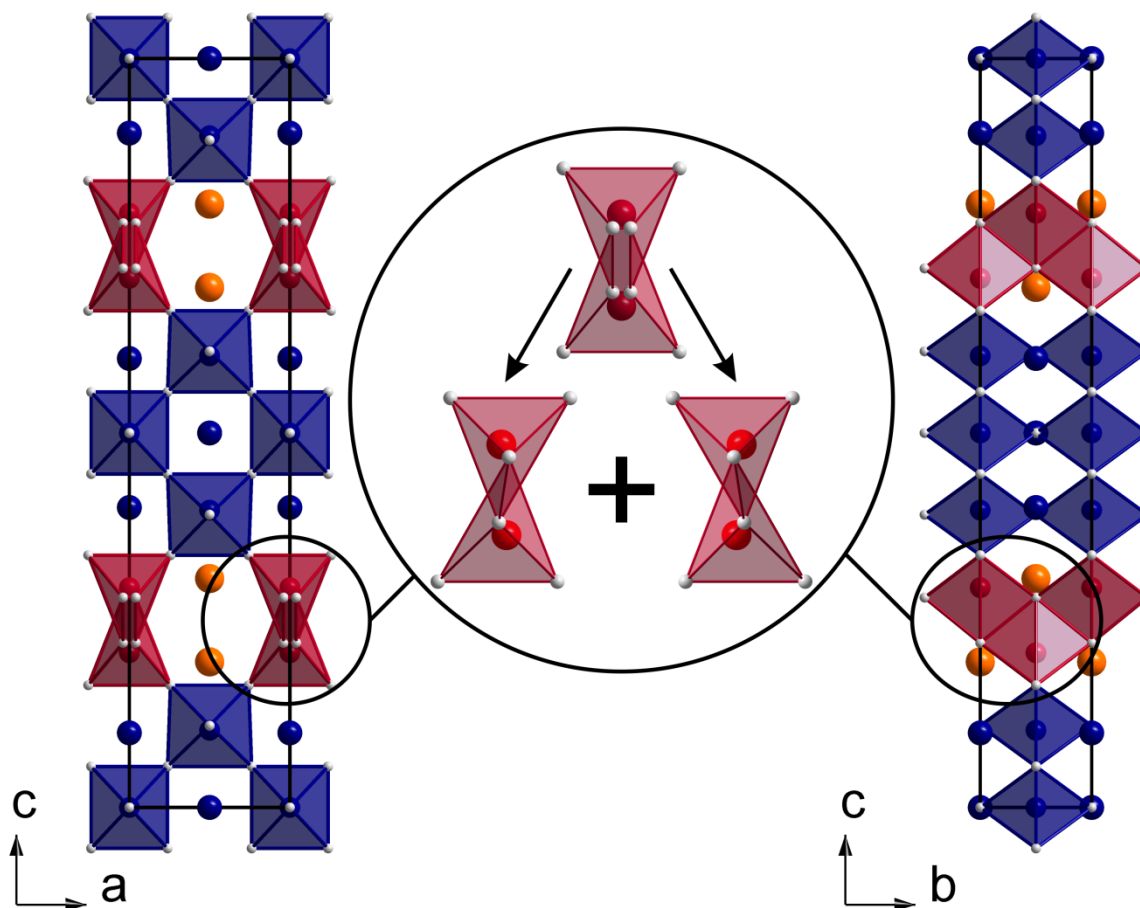


Рис. 37. Структура соединений $A_5B_5O_{13}$ ($A = \text{Pb, Ba, Bi}$; $B = \text{Fe, Sc, Sn}$ [144], Ti).

искажённых тригональных бипирамид, соединённых общими рёбрами и образующих цепочки вдоль оси b элементарной ячейки. Эти цепочки представлены в двух конфигурациях, связанных зеркальной симметрией (L – «левые», R – «правые» цепочки). Они различаются между собой смещением атома O4 в одну или в другую сторону по оси a относительно частной позиции.

Катионы Pb^{2+} в псевдогексагональных каналах между перовскитными блоками имеют координационное число 6. Координационное окружение для них асимметричное и характеризуется одним коротким (Pb1-O1) расстоянием Pb-O и одним достаточно длинным (Pb1-O4) (Табл. 4, Рис. 38). Такое смещение катиона из центра занимаемой позиции связано с наличием у него неподелённой электронной пары, которая направлена в центр канала относительно катиона Pb^{2+} , как было показано авторами [131] путём анализа функции локализации электронов для соединения $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$ (Рис. 27).

Уточнение заселённости A-катионов в перовскитном блоке показало, что центральный октаэдрический слой обогащён катионами Ba^{2+} по отношению к граничным (Табл. 3). Так как анион-дефицитный интерфейс имеет формальный заряд $+2 [\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_4]^{2+}$, то, согласно правилу локальной электронейтральности, для его компенсации необходимо,

чтобы соседствующие с ним слои имели отрицательный заряд, что возможно, только, если они содержат двухвалентный А-катион. Однако уточнение структуры показало смещение атомов ВаВі1 из центра занимаемой ими пустоты по оси *c* в сторону центрального перовскитного блока вследствие электростатического отталкивания между ними и атомами в позиции PbO. Это значит, что их координационное окружение имеет асимметричный характер, что предпочтительнее для катионов Vі^{3+} , чем для Ва^{2+} , так как они обладают неподелённой электронной парой.

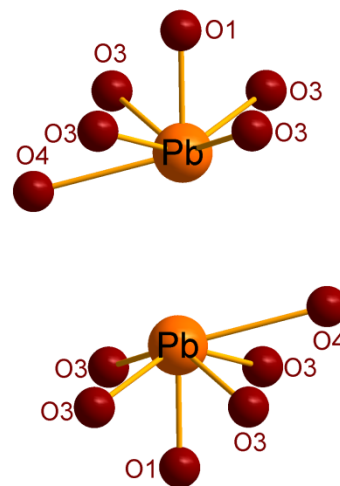


Рис. 38. Координационное окружение и длины связей Pb-O в интерфейсе со структурой КС в структуре $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{VіFe}_5\text{O}_{13}$.

Атомные координаты для уточнения низкотемпературного эксперимента были получены трансформацией ромбической структуры в моноклинную с трансформацией пространственной группы *Ammm* в подгруппу *A2/m*. Уточнение заселённости А-катионов проводилось с использованием результатов высокотемпературного эксперимента в качестве стартовых значений. Рентгенографические данные представлены в **Табл. 2**. Координаты атомов, заселённости позиций и параметры атомного смещения приведены в **Табл. 3**, профиль уточнения показан на **Рис. 36**, основные межатомные расстояния представлены в **Табл. 4**. Следует отметить, что результат расчёта сумм валентных усилий хорошо согласуется с формальной степенью окисления катионов железа +3 и данными мессбауровской спектроскопии (см. ниже).

Тщательный анализ профилей рефлексов для данных синхротронной дифракции (**Рис. 35**) свидетельствует о том, что дифрактограмма представляет собой суперпозицию двух дифракционных картин (ромбической и моноклинной). Выше 700 К структура этого соединения обладает симметрией пространственной группы *Ammm*, что соответствует разупорядочению цепочек L- и R-типа в интерфейсе со структурой КС. Схема искажения представлена на **Рис. 39**. При понижении температуры, по всей видимости, происходит образование доменной структуры с различным упорядочением цепочек в доменах. Моноклинное искажение может быть следствием упорядочения цепочек по L- и R-типу в рамках отдельных доменов. Таким образом, для соединения $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{VіFe}_5\text{O}_{13}$ наблюдается

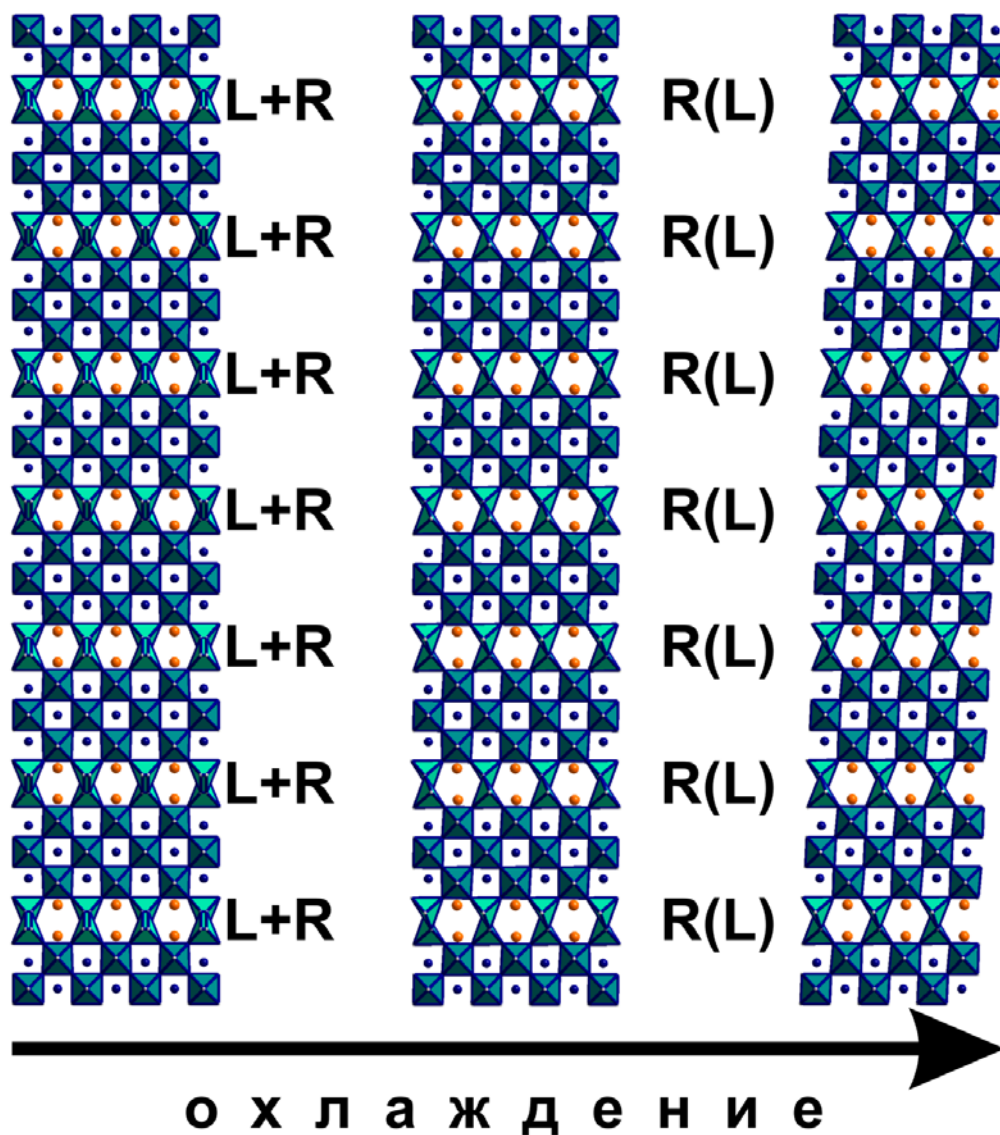


Рис. 39. Схема моноклинного искажения структуры $n = 5$ при охлаждении. аналогичный структурный переход, что и для $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$ [131], сопровождающийся понижением симметрии от ромбической до моноклинной (**Рис. 39**).

Исследование соединения $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ методом мессбауэровской спектроскопии показало, что железо в нём находится в степени окисления $+3$ в двух координационных окружениях. Это соответствует железу в перовскитном блоке и на интерфейсе: значения изомерных сдвигов соответствуют ядрам железа в степени окисления $+3$; величины констант квадрупольного взаимодействия соответствуют Fe^{3+} в октаэдрической и пятикоординированной позиции [142]. Такое разделение приводит к разным значениям квадрупольных расщеплений и сверхтонких магнитных полей для ядер в разных кристаллографических позициях. Все низкотемпературные спектры имеют очень сложный профиль, это обусловлено тем, что для каждой позиции наблюдается своё распределение по полям, расщеплениям и т.д. Такое распределение связано с различным искажением

полиэдров FeO_n и разными соседями во второй координационной сфере. Данные профили невозможно корректно описать в рамках предложенной структурной модели, поэтому для описания профиля вводилось несколько компонент с параметрами близкими к литературным для данного состояния железа [142]. Затем параметры этих компонент усреднялись с учетом весовых вкладов компонент, и полученные средние значения параметров использовались для анализа данных.

Мессбауэровские спектры для $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ при различных температурах приведены на **Рис. 40**. В парамагнитной области наблюдается два уширенных дублета с соотношением площадей 3:2, что соответствует позициям железа в перовскитном блоке и на интерфейсе, соответственно (**Табл. 5**). Дублет, соответствующий большему квадрупольному расщеплению, соответствует железу в пятикоординированном состоянии, поскольку этот координационный полиэдр асимметричен и более искажен, чем октаэдры железа в перовскитном блоке. Анализ координационного окружения железа в анион-дефицитном интерфейсе показал, что координационным полиэдром железа является искажённая тригональная бипирамида (**Рис. 41**). В работе [143] рассматривается структура, в которой железо также имеет координационное число 5, но координационным полиэдром является тетрагональная пирамида. При этом наблюдаются существенно бóльшие значения квадрупольного расщепления, что связано с нескомпенсированным вкладом аксиального атома кислорода на величину градиента электрического поля, в то время как для тригональной бипирамиды вклады аксиальных атомов кислорода в значительной степени

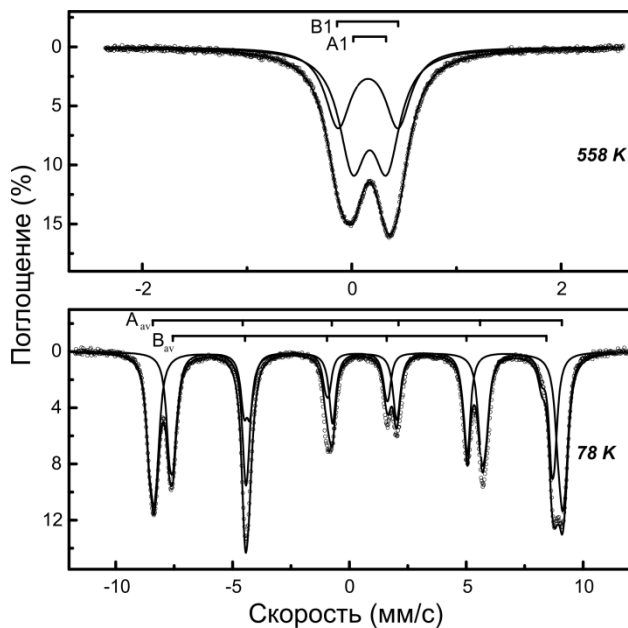


Рис. 40. Мессбауэровские спектры для $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$.

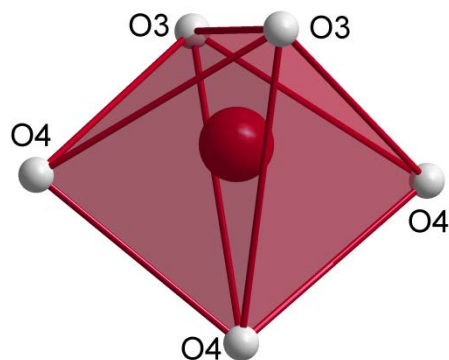


Рис. 41. Координационное окружение катионов Fe^{3+} в интерфейсе со структурой КС на примере $n = 5$ гомолога.

компенсируют друг друга, аналогичная ситуация и для экваториальных атомов. Таким образом, данные мессбауэровской спектроскопии подтверждают результаты, полученные в ходе уточнения структуры о том, что координационным полиэдром железа в интерфейсе со структурой КС является искажённая тригональная бипирамида. Значения квадрупольного расщепления и изомерного сдвига для другого дублета свидетельствуют об октаэдрическом характере окружения катионов Fe^{3+} . Для данного соединения при понижении температуры наблюдается появление ещё одной компоненты магнитного подспектра (**Рис. 1П, Табл. 1П**), характеризующейся бóльшим значением квадрупольного расщепления и соответствующей позициям железа в центральном перовскитном блоке (соотношение площадей компонент 1:2:2). Большие, относительно других, поля для данной позиции также подтверждают то, что она относится к центральному перовскитному слою, так как рядом с ним находятся только атомы железа в этом же структурном блоке. При низкой температуре слишком высокое перекрывание линий (> 95%) не позволяет выделить данную октаэдрическую компоненту спектра. А отсутствие её при высокой температуре объясняется тем, что в высокотемпературной модификации структуры отсутствуют большие искажения октаэдрических блоков, что хорошо согласуется с результатами уточнения структуры методом Ритвельда (**Табл. 3**).

Табл. 5. Параметры мессбауэровских спектров, приведённых на **Рис. 40**.

Т (К)	Комп.	И (Т) ±0.05	δ (мм/с) ±0.03	ΔE_Q (мм/с) ±0.03	Γ (мм/с) ±0.01	А (%) ±2
558	А1	-	0.17	0.33	0.31	60
	В1	-	0.15	0.57	0.29	40
78	A_{av}	<54.35>	<0.48>	<0.60>	<0.35>	60
	B_{av}	<50.40>	<0.41>	<-0.59>	<0.33>	40

Все последующие замещения в данной структуре проводились в следующих направлениях:

- 1) исследование возможности образования соединений со структурой $n = 5$ члена гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$ с различными катионами в А- и В-подрешётках перовскитного блока структуры;
- 2) синтез соединений с $n = 5$, в которых магнитные катионы занимают позиции только в анион-дефицитном интерфейсе КС, то есть «магнитные» цепочки разделены немагнитным блоком.

4.2.2. Синтез La- и Nd-содержащих соединений $A_5B_5O_{13}$.

Данное направление работы было выбрано с целью поиска соединений, в которых в качестве А-катионов в перовскитном блоке присутствуют другие трёхвалентные катионы катионы по сравнению с $Pb_2Ba_2BiFe_5O_{13}$. Такие структуры могут быть получены путём добавления блока состава $RFeO_3$ к $Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$. В качестве таких блоков были выбраны перовскитоподобные $LaFeO_3$, $NdFeO_3$, составы предполагаемых образцов приведены в **Табл. 6**.

Табл. 6. Составы образцов, предполагаемое КЧ для А-катионов и ионные радиусы этих катионов [107].

Состав	КЧ = 8 (интерфейс со структурой КС)	$r_r, \text{Å}$	КЧ = 12 (перовскитный блок)	$r_r, \text{Å}$
$Pb_3Ba_{1.5}La_{0.5}Fe_{4.5}Ti_{0.5}O_{13}$	Pb^{2+}	1.29	La^{3+}	1.32
$Pb_3BaLaFe_5O_{13}$			Ba^{2+}	1.60
$Pb_3Ba_{1.5}Nd_{0.5}Fe_{4.5}Ti_{0.5}O_{13}^{**}$			La^{3+}	1.32
$Pb_3BaNdFe_5O_{13}$			$Nd^{3+} *$	1.09
$Pb_2Ba_2NdFe_5O_{13}$			Ba^{2+}	1.60
			Nd^{3+}	1.09

* – для неодима приводится ионный радиус для КЧ = 9

** – так как данное замещение в А-подрешётке гетеровалентное, то проводилось также гетеровалентное замещение и в В-подрешётке Fe^{3+} на четырёхвалентный катион (Ti^{4+})

Результаты РФА показали (**Табл. 2II**), что в данных условиях искомые соединения не образуются. Скорее всего, это связано с тем, что образуются устойчивые фазы $LaFeO_3$ и $NdFeO_3$, то есть образование термодинамически более стабильных фаз препятствует образованию структуры, соответствующей $n = 5$ члену ряда $A_nB_nO_{3n-2}$ и содержащей одновременно La (Nd) и Fe.

4.2.3. Синтез соединений состава $(\text{Pb,Bi})_3\text{Ba}_2\text{Fe}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{13}$ ($\text{M} = \text{Mg, Sc, Ti, In}$; $x = 1\div 3$).

Дальнейшие исследования системы $n = 5$ гомолога были направлены на поиск В-катионов, способных образовывать данные структуры, при этом в качестве таких В-катионов рассматривались только немагнитные катионы, которые к тому же склонны к формированию октаэдрического окружения. Это обусловлено целью получения структур, в которых цепочки пирамид в анион-дефицитном интерфейсе, содержащие магнитные катионы Fe^{3+} , были бы изолированы друг от друга немагнитным перовскитным блоком, образуя, таким образом, квазиодномерную магнитную систему.

4.2.3.1. Синтез и исследование соединений состава $(\text{Pb,Bi})_3\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{MO}_{13}$ ($\text{M} = \text{Sc, Ti, In}$).

Синтез соединений составов $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{InO}_{13}$, $\text{Pb}_3\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$ и $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$ проводился по керамической методике при температурах 850-970°C. В случае замещения Fe^{3+} на Ti^{4+} одновременно проводилось гетеровалентное замещение Bi^{3+} на Pb^{2+} для выполнения условия суммарной электронейтральности. Выбор катионов Pb^{2+} обусловлен одинаковым электронным строением и близостью кристаллохимического поведения Pb^{2+} и Bi^{3+} . Ионные радиусы этих катионов отличаются незначительно (для КЧ 8 $\text{Bi}^{3+} - 1.11 \text{ \AA}$, $\text{Pb}^{2+} - 1.29 \text{ \AA}$ [107]).

Путём варьирования составов и условий синтеза в выбранной системе были получены однофазными образцы следующих составов: $\text{Pb}_3\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$, $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$. Условия синтеза приведены в **Табл. 7**.

Табл. 7. Условия синтеза соединений $\text{Pb}_3\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$, $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$.

Состав	1 отжиг	2 отжиг	3 отжиг
$\text{Pb}_3\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$	850°C, 50ч	950°C, 50ч	970°C, 20ч
$\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$	850°C, 50ч	850°C, 5ч	---

Попытка синтезировать соединение состава $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{InO}_{13}$ не увенчалась успехом. По данным РФА образец получился неоднородным, а в качестве основной примеси в смеси присутствует In_2O_3 , то есть катионы In^{3+} не образуют соединений со структурой пятого члена гомологического ряда $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$. По-видимому, это обусловлено

большим ионным радиусом катиона In^{3+} (для КЧ = 6 ионный радиус $r_{\text{R}}(\text{In}^{3+}) = 0.79 \text{ \AA}$ [107]), хотя, как было показано выше (Раздел 2.2.1.2.2), для In^{3+} существуют примеры перовскитоподобных оксидов ($\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [38,39]).

Результаты ЛРСА приведены в Табл. 8, видно, что для составов $\text{Pb}_3\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$, $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$ приведённые данные хорошо согласуются с брутто-формулами данных соединений. Незначительное отклонение от состава в случае $\text{Pb}_3\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$ обусловлено возможными потерями, связанными с летучестью оксида PbO . В дальнейшем будет использоваться формула $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$.

Табл. 8. Параметры элементарных ячеек и результаты ЛРСА соединений $A_nB_nO_{3n-2}$ $n = 5$.

Состав образца	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	Катионный состав по результатам ЛРСА
$\text{Pb}_3\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$	5.7324(9)	3.9812(4)	26.806(3)	611.8(2)	$\text{Pb}_{2.9(1)}\text{Ba}_{2.1(1)}\text{Fe}_{4.0(1)}\text{Ti}_{1.0(1)}$
$\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$	5.7902(4)	4.0003(2)	27.122(2)	628.2(1)	$\text{Pb}_{2.0(1)}\text{Ba}_{2.0(1)}\text{Bi}_{0.94(7)}$ $\text{Fe}_{3.9(2)}\text{Sc}_{1.0(1)}$

4.2.3.1.1. Электронно-микроскопическое исследование.

Для образцов (Табл. 8) были получены изображения электронной дифракции с основных кристаллографических зон при комнатной температуре (Рис. 42). Изображения ЭД для недавно описанного в литературе Sn-содержащего $\text{Pb}_{2.85}\text{Ba}_{2.15}\text{Fe}_4\text{SnO}_{13}$ [144] приведены на Рис. 2П, 3П. Изображения ЭД всех перечисленных соединений выглядят одинаково, что позволяет предположить одинаковую структурную модель. Полученные изображения, как и в случае $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$, можно проиндексировать в ромбической сингонии с приближительными параметрами элементарных ячеек:

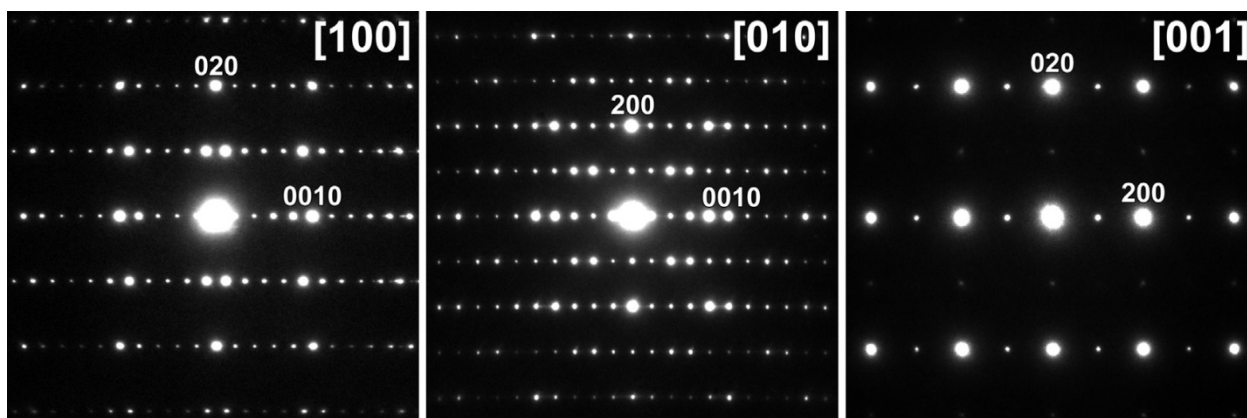


Рис. 42. Изображения ЭД с трёх основных зон $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$ ($n = 5$).

$a \approx 5.7\text{\AA} \approx \sqrt{2}a_p, b \approx 4.0\text{\AA} \approx a_p, c \approx 27.0\text{\AA} \approx 9.7\text{\AA} + 3\sqrt{2}a_p$. Пространственная группа выбиралась по аналогии с $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$. Из условий погасаний, полученных при анализе изображений электронной дифракции, была определена центрировка A и выбрана пространственная группа $Ammm$, наличие рефлексов, нарушающих данную центрировку ($0k0: k \neq 2n$), как и в случае $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$, связано с дифракцией с Лауэ зоны первого порядка.

Изображения HAADF-STEM для соединений $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$ и $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$ выглядят одинаково и идентичны аналогичным изображениям для $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ (Рис. 34). Это обусловлено тем, что на них представлены только колонки А-катионов, а так как в качестве А-катионов для всех перечисленных соединений выступают одни и те же катионы (Pb^{2+} и Bi^{3+} неразличимы для данного метода), то изображения получаются идентичными, что косвенно подтверждает то, что соединения изоструктурны друг другу.

4.2.3.1.2. Исследование структурных трансформаций при различных температурах.

На основании предположения об изоструктурности соединений $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$ и $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$ соединению $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ мы предположили существование аналогичного структурного перехода при повышении температуры. Для этого соединение $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$ было исследовано с помощью синхротронной дифракции при различных температурах. Из данных синхротронных экспериментов в температурном диапазоне 300-600К видно (Рис. 43), что, как и для $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$, при понижении температуры происходит уширение групп рефлексов $h0l$ и hkl . Схема искажения аналогична уже описанной в случае $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ и связана с упорядочением цепочек тригональных бипирамид FeO_5 (Рис. 39).

Следует отметить, что в случае Ti-содержащего соединения и $\text{Pb}_{2.85}\text{Ba}_{2.15}\text{Fe}_4\text{SnO}_{13}$ [144] уширение рефлексов на дифрактограммах наблюдается в меньшей степени, то есть для них наблюдаются меньшие значения углов моноклинности (Рис. 43, 5П). Для образца $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$ синхротронные эксперименты при различных температурах проведены не были, однако, исследования в лабораторных условиях показали, что для него наблюдается аналогичное поведение, как и для Ti- и Sn-замещённых аналогов (Рис. 44). Это говорит о том, что моноклинные домены для указанных соединений значительно больше, чем для $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$. По-видимому, это обусловлено замещением в В-подрешётке, так как и катионы Pb^{2+} , и Bi^{3+} изоэлектронны. В случае $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$,

$\text{Pb}_{2.85}\text{Ba}_{2.15}\text{Fe}_4\text{SnO}_{13}$ [144] и $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$ в качестве В-катионов помимо Fe^{3+} присутствуют катионы, склонные к формированию правильного октаэдрического окружения (Ti^{4+} , Sn^{4+} , Sc^{3+}), что, по-видимому, и обусловило меньшие структурные искажения при понижении температуры (меньшие значения угла моноклинности). В то

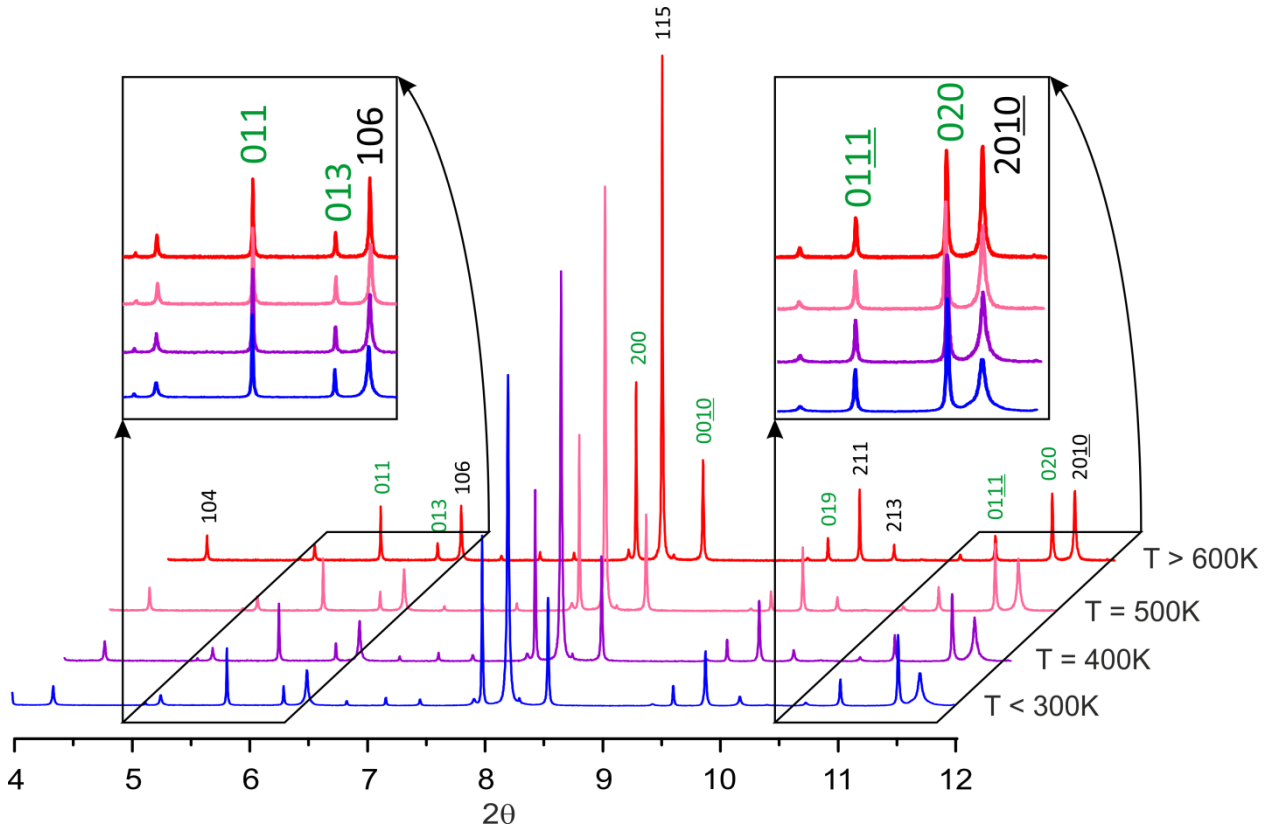


Рис. 43. Данные синхротронных экспериментов для $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$ при различных температурах.

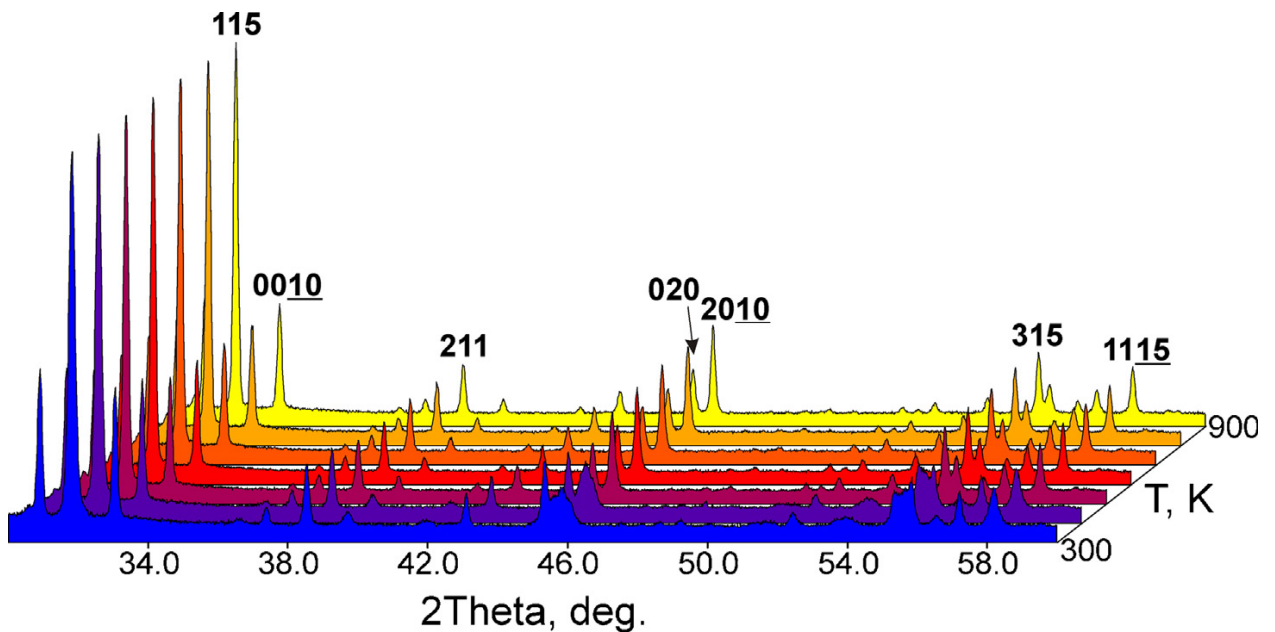


Рис. 44. Данные порошкового рентгеновского эксперимента $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$ при различных температурах.

время как в случае $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ в В-подрешётке располагаются только катионы Fe^{3+} , у которых нет предпочтений к формированию координационного окружения. Различие в температурном поведении между $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$ и $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ также хорошо согласуется с данными ЭД (Рис. 33, 42): на изображении для зоны [010] для соединения $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$ отсутствуют рефлексы, свидетельствующие о моноклинном искажении, что подтверждает то, что для $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$ образуются моноклинные домены существенно большего размера по сравнению с $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$. По аналогии с $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ температуры структурных экспериментов для $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$ и $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$ были выбраны такими, при которых существует только одна из структурных модификаций.

4.2.3.1.3. Мессбауэровская спектроскопия.

Исследование данных соединений методом мессбауэровской спектроскопии показало, что железо в них находится в степени окисления +3 в двух координационных окружениях. Это соответствует железу в перовскитном блоке и анион-дефицитном интерфейсе. Значения изомерных сдвигов соответствуют катионам железа в степени окисления +3; величины констант квадрупольного взаимодействия соответствуют Fe^{3+} в октаэдрической и пятикоординированной позиции [142].

4.2.3.1.3.1. $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$.

На Рис. 45 приведены мессбауэровские спектры для данного соединения при различных температурах. При 393К вещество магнитно неупорядочено, спектр является суперпозицией двух дублетов с близкими изомерными сдвигами и сильно отличающимися квадрупольными расщеплениями (Табл. 9), с соотношением площадей 1:1, что свидетельствует о том, что позиции в интерфейсе со структурой КС занимают только катионы Fe^{3+} . При

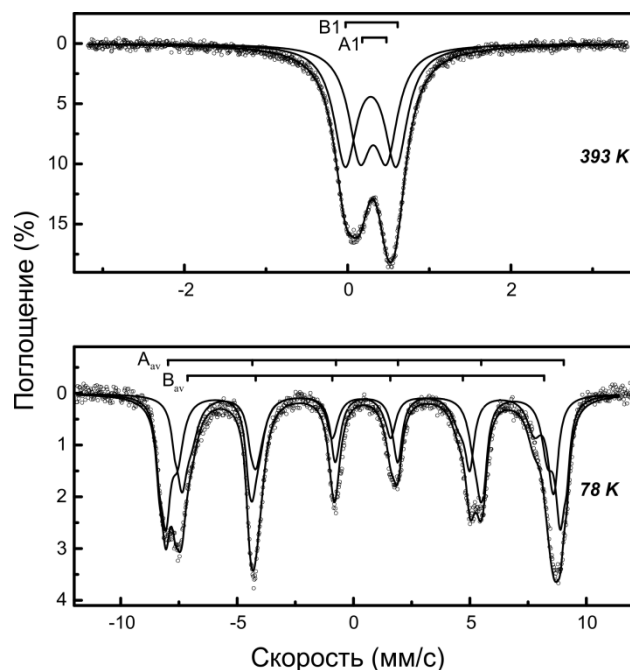


Рис. 45. Мессбауэровские спектры для $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$.

понижении температуры наблюдается широкая переходная область антиферромагнитного упорядочения с сильно уширенными и перекрывающимися линиями и сочетанием магнитных и парамагнитных компонент. При температуре 78К наблюдается две системы магнитных подспектров с соотношением площадей $\sim 1:1$, линии в них уширены вследствие разбавления магнитной структуры железа немагнитными катионами Ti^{4+} и присутствия катионов Ti^{4+} во второй координационной сфере катионов Fe^{3+} .

Табл. 9. Параметры мессбауэровских спектров, приведённых на **Рис. 45**.

T (K)	Комп.	H (Т) ± 0.05	δ (мм/с) ± 0.03	ΔE_Q (мм/с) ± 0.03	Γ (мм/с) ± 0.01	A (%) ± 4
393	A1	-	0.31	0.33	0.33	46
	B1	-	0.28	0.62	0.34	54
78	A_{av}	$\langle 51.85 \rangle$	$\langle 0.46 \rangle$	$\langle 0.32 \rangle$	$\langle 0.51 \rangle$	48
	B_{av}	$\langle 48.34 \rangle$	$\langle 0.40 \rangle$	$\langle -0.60 \rangle$	$\langle 0.59 \rangle$	52

4.2.3.1.3.2. $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$.

В мессбауэровских спектрах соединения $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$ наблюдается ситуация аналогичная $Pb_{2.9}Ba_{2.1}Fe_4TiO_{13}$, так как магнитная подрешётка данного соединения также разбавлена немагнитным катионом, находящимся в перовскитном блоке. Мессбауэровские спектры данного соединения представлены на **Рис. 46**. При высокой температуре для него также наблюдаются два уширенных дублета (соотношение площадей 1:1) с близкими изомерными сдвигами, но разными квадрупольными расщеплениями, соответствующими пяти- и шестикоординированным позициям железа (дублет с большим квадрупольным расщеплением соответствует пятикоординированным катионам Fe^{3+}). Переходная область также представляет собой комбинацию сильно уширенных и

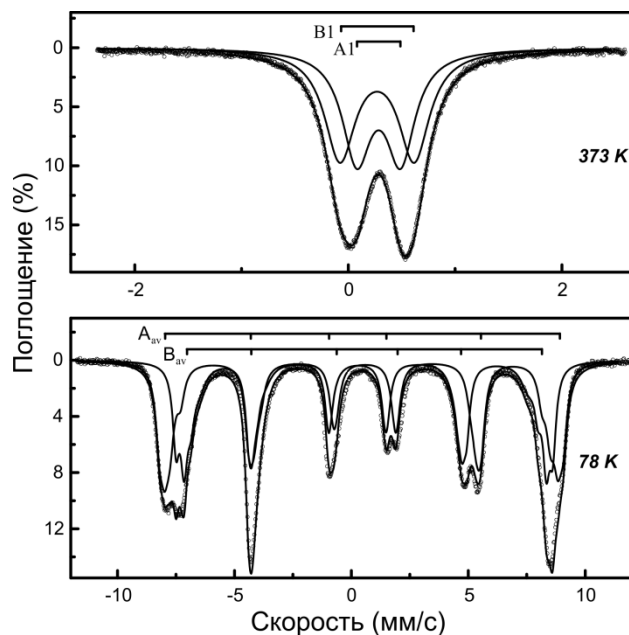


Рис. 46. Мессбауэровские спектры $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$.

сильно перекрывающихся линий, относящихся как к магнитным, так и к парамагнитным компонентам, появляющимся вследствие магнитного разбавления и образования магнитных кластеров. При температуре 78К, так же как и для $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$, наблюдается две системы магнитных подспектров с уширенными линиями и соотношением площадей 1:1 (Табл. 10).

Табл. 10. Параметры мессбауэровских спектров, приведённых на Рис. 46.

Т (К)	Комп.	Н (Т) ±0.05	δ (мм/с) ±0.03	ΔE_Q (мм/с) ±0.03	Γ (мм/с) ±0.01	А (%) ±2
373	А1	-	0.28	0.41	0.33	48
	В1	-	0.26	0.70	0.35	52
78	A_{av}	<51.52>	<0.48>	<0.40>	<0.43>	50
	B_{av}	<47.40>	<0.40>	<-0.68>	<0.44>	50

4.2.3.1.4. Уточнение кристаллических структур.

4.2.3.1.4.1. $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$.

Кристаллическая структура соединения $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$ была решена по данным высокотемпературного нейтронографического эксперимента. В качестве исходной модели была взята структура $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ с пространственной $Ammm$. Стартовые значения заселённостей позиций были заданы в соответствии с результатами определения катионного состава по данным ЛРСА (Табл. 8). Анионная нестехиометрия в данном соединении отсутствует, так как в структуре находится железо только в степени окисления +3, что подтверждается данными мессбауэровской спектроскопии (см. выше). В позиции А-катионов в интерфейсе со структурой КС по аналогии с $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ были помещены катионы Pb^{2+} , а в позиции В-катионов – катионы Fe^{3+} , так как по данным мессбауэровской спектроскопии катионы Fe^{3+} в пяти- и шестикоординированном состояниях находятся в соотношении 1:1. На первом этапе уточнения заселённости позиций катионов в перовскитном блоке задавались в приближении статистического распределения, затем проводилось уточнение параметров атомного смещения. Конечное уточнение заселённостей проводилось для уже полученных значений ADP. Для $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$, так же как и для $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$, наблюдается большое значение компоненты U_{11} для атома О4, для корректного описания данный атом был смещён из

частной позиции в общую с половинной заселённостью. Со структурной точки зрения это говорит о разупорядоченном характере распределения «правых» и «левых» цепочек пирамид в анион-дефицитном интерфейсе структуры. Таким образом, соединение $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$ при высокой температуре изоструктурно высокотемпературной модификации $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{ViFe}_5\text{O}_{13}$ (Рис. 37). Рентгенографические данные представлены в Табл. 11. Координаты атомов, заселённости позиций и параметры атомного смещения приведены в Табл. 12, профиль уточнения показан на Рис. 47, основные межатомные расстояния представлены в Табл. 13.

Табл. 11. Основные кристаллографические параметры $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$.

Состав	$\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$
пространственная группа	<i>Ammm</i>
параметры элементарной ячейки	$a = 5.7687(2)\text{Å}$
	$b = 4.0048(1)\text{Å}$
	$c = 26.9236(8)\text{Å}$
объём элементарной ячейки, Å^3	622.00(4)
число формульных единиц, <i>Z</i>	2
расчётная плотность, г/см^3	7.305
температура эксперимента, К	550
тип излучения, длина волны	нейтроны, $\lambda = 1.494\text{Å}$
R_F , %	3.5
R_P , %	4.2
R_{WP} , %	5.3

Табл. 12. Координаты атомов, заселённости позиций и параметры атомного смещения для соединения $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$.

Атом	Позиция	Заселённость	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}, \text{Å}^2$
Pb0	4 <i>j</i>	1	0.5	0.5	0.3056(2)	0.032(1)
PbBa1	4 <i>i</i>	0.3Pb+0.7Ba	0	0	0.0996(3)	0.041(2)
PbBa2	2 <i>d</i>	0.3Pb+0.7Ba	0	0.5	0.5	0.028(2)
Fe0	4 <i>i</i>	1	0	0	0.2935(2)	0.026(1)
FeTi1	4 <i>j</i>	0.72Fe+0.28Ti	0.5	0	0.3970(1)	0.011(1)

FeTi2	2b	0.56Fe+0.44Ti	0	0	0.5	0.014(2)
O1	4j	1	0.5	0.5	0.3904(2)	0.032(1)
O2	8n	1	0.239(1)	0	0.4453(2)	0.028(1)
O3	8n	1	0.2572(8)	0	0.3368(1)	0.027(1)
O4	8n	0.5	0.0401(9)	0	0.2195(2)	0.018(1)
O5	2a	1	0	0.5	0.5	0.020(2)

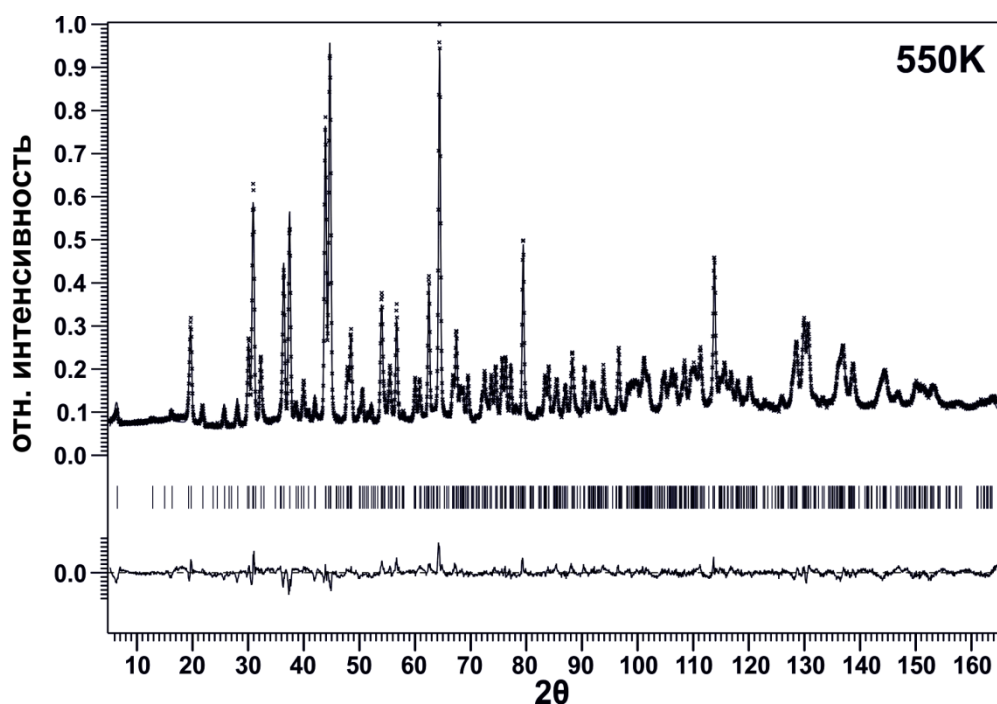


Рис. 47. Экспериментальная, расчётная и разностная нейтронограммы соединения $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$.

Табл. 13. Основные межатомные расстояния (Å) в структуре $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$.

Pb0-O1	1 × 2.284(7)	Fe0-O3	2 × 1.883(5)
Pb0-O3	4 × 2.585(3)	Fe0-O4	1 × 2.005(7)
Pb0-O4	1 × 2.739(5)	Fe0-O4	2 × 2.046(1)
PbBa1-O1	2 × 2.897(1)	FeTi1-O1	2 × 2.010(1)
PbBa1-O2	4 × 2.715(4)	FeTi1-O2	2 × 1.992(7)
PbBa1-O3	4 × 3.025(5)	FeTi1-O3	2 × 2.144(6)
PbBa1-O5	1 × 2.682(7)	FeTi2-O2	4 × 2.016(6)

PbBa2-O1	2 × 2.951(6)	FeTi2-O5	2 × 2.002(1)
PbBa2-O2	8 × 2.907(2)		
PbBa2-O5	2 × 2.884(1)		

Структура данного соединения идентична структуре уже описанного соединения $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ и представляет собой чередование перовскитных модулей вдоль направления $[001]$, разделённых между собой анион-дефицитными интерфейсами, образованными плоскостями КС $(101)_p$ (Рис. 37). В перовскитном модуле позиции А-катионов занимают Pb^{2+} и Ba^{2+} в соотношении 1:2, а позиции В-катионов – Fe^{3+} и Ti^{4+} в соотношении 2:1. Так как длины рассеяния нейтронов для катионов Fe^{3+} и Ti^{4+} различаются достаточно сильно (9.45фм и -3.44фм, соответственно), то данные нейтронной дифракции позволяют достаточно точно уточнить заселённости катионных позиций. Уточнение заселённостей В-позиций показало, что распределение катионов Fe^{3+} и Ti^{4+} носит статистический характер, но различается для двух октаэдрических позиций. Центральные октаэдры перовскитного модуля обогащены катионами Ti^{4+} по отношению к граничным. Соотношение Fe:Ti для различных позиций приведено в Табл. 12. Такое распределение находится в соответствии с правилом локальной электронейтральности структурных блоков, катион Ti^{4+} должен тяготеть к центральному октаэдрическому слою, так как заряд А-катиона в нем +2, состав слоя отвечает формуле ABO_3 , а граничные с частичным отрицательным зарядом должны быть расположены рядом с положительно-заряженным анион-дефицитным интерфейсом.

4.2.3.1.4.2. $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$.

Кристаллическая структура этого соединения была решена по данным высокотемпературного ($T = 900 \text{ K}$) синхротронного эксперимента. В качестве исходной модели была использована структура $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ с пространственной группой $Ammm$, катионный состав в соответствии с данными ЛРСА (Табл. 8). Анионная нестехиометрия в данных соединениях также отсутствует, так как в структуре находится железо только в степени окисления +3, что подтверждается данными мессбауэровской спектроскопии (см. выше). При уточнении структуры в позиции А-катионов в псевдогексагональных каналах были помещены только атомы Pb^{2+} несмотря на то, что эти позиции могут быть заняты и катионами Bi^{3+} . Но поскольку рентгеновское излучение рассеивается на электронной плотности, а катионы Pb^{2+} и Bi^{3+} изоэлектронны, то по рентгеновским данным эти

катионы неразличимы. Основываясь на данных мессбауэровской спектроскопии, в позиции В-катионов в интерфейсе со структурой КС были помещены только катионы Fe^{3+} . Тепловые параметры (ADP) атомов вводились в уточнение поблочно: для всех катионов в перовскитном блоке значение параметров атомного смещения были заданы одинаковыми, также эти параметры были заданы одинаковыми для всех атомов кислорода. Для полученных значений ADP проводилось уточнение заселённости позиций FeSc1 и FeSc2 и BaBi1 и BaBi2 (стартовые значения заселённости позиций были заданы в предположении равномерного распределения катионов). В структуре $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$, также как и для $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$, атом O4 был выведен из частной позиции в общую с половинной заселённостью, что свидетельствует о разупорядоченном характере распределения «правых» и «левых» цепочек пирамид в анион-дефицитном интерфейсе структуры. Уточнение структуры показало, что соединение $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$ изоструктурно $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ (Рис. 37). Рентгенографические данные представлены в Табл. 14. Координаты атомов, заселённости позиций и параметры атомного смещения приведены в Табл. 15 (модель I), профиль уточнения показан на Рис. 48, основные межатомные расстояния представлены в Табл. 16.

Табл. 14. Основные кристаллографические параметры $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$.

Состав	$\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$
пространственная группа	<i>Ammm</i>
параметры элементарной ячейки	$a = 5.8459(1)\text{Å}$
	$b = 4.0426(1)\text{Å}$
	$c = 27.3435(1)\text{Å}$
объём элементарной ячейки, Å^3	646.82(1)
число формульных единиц, <i>Z</i>	2
расчётная плотность, г/см^3	7.061
температура эксперимента, К	900
тип излучения, длина волны	синхротрон, $\lambda = 0.4\text{Å}$
R_F , %	4.8
R_P , %	5.3
R_{wP} , %	7.3

Табл. 15. Координаты атомов, заселённости позиций и параметры атомного смещения для соединения $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$.

Атом	Позиция	Заселённость	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}, \text{Å}^2$
$\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$ (модель I)						
Pb0	$4j$	1	0.5	0.5	0.3057(1)	0.0430(2)
BaBi1	$4i$	0.64Ba+0.36Bi	0	0	0.9023(1)	0.0430(2)
BaBi2	$2d$	0.72Ba+0.28Bi	0.5	0.5	0.5	0.0430(2)
Fe0	$4i$	1	0	0	0.2909(1)	0.0122(4)
FeSc1	$4j$	0.68Fe+0.32Sc	0.5	0	0.3991(1)	0.0122(4)
FeSc2	$2b$	0.64Fe+0.36Sc	0	0	0.5	0.0122(4)
O1	$4j$	1	0.5	0.5	0.3844(3)	0.017(1)
O2	$8n$	1	0.236(1)	0	0.4439(2)	0.017(1)
O3	$8n$	1	0.259(1)	0	0.3310(2)	0.017(1)
O4	$8n$	0.5	0.051(2)	0	0.2181(3)	0.017(1)
O5	$2a$	1	0	0.5	0.5	0.017(1)
$\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$ (модель II)						
Pb0	$4j$	1	0.5	0.5	0.30445(4)	0.0387(3)
BaBi1	$4i$	0.54Ba+0.46Bi	0	0	0.09643(4)	0.0461(2)
BaBi2	$2d$	0.92Ba+0.08Bi	0.5	0.5	0.5	0.0461(2)
Fe0	$4i$	1	0	0	0.2882(1)	0.0045(8)
FeSc1	$4j$	0.99Fe+0.01Sc	0.5	0	0.4011(1)	0.0099(5)
FeSc2	$2b$	0.02Fe+0.98Sc	0	0	0.5	0.0099(5)
O1	$4j$	1	0.5	0.5	0.3887(3)	0.030(1)
O2	$8n$	1	0.248(1)	0	0.4427(2)	0.030(1)
O3	$8n$	1	0.270(1)	0	0.3341(2)	0.030(1)
O4	$8n$	0.5	0.022(5)	0	0.2185(3)	0.030(1)
O5	$2a$	1	0	0.5	0.5	0.030(1)

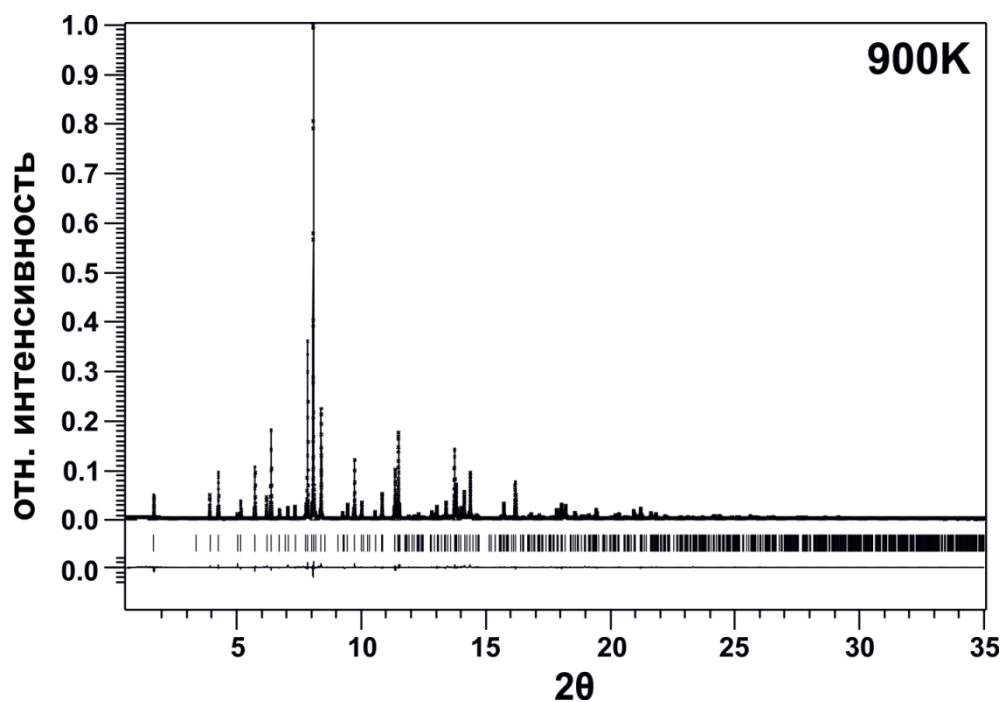


Рис. 48. Экспериментальная, расчётная и разностная дифрактограммы $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$.

Табл. 16. Основные межатомные расстояния (Å) в структуре $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$.

Pb0-O1	1 × 2.151(8)	Fe0-O3	2 × 1.870(5)
Pb0-O3	4 × 2.560(3)	Fe0-O4	1 × 2.010(9)
Pb0-O4	1 × 2.706(1)	Fe0-O4	2 × 2.058(2)
BaBi1-O1	2 × 2.964(1)	FeSc1-O1	2 × 2.061(2)
BaBi1-O2	4 × 2.699(4)	FeSc1-O2	2 × 1.972(6)
BaBi1-O3	4 × 3.189(4)	FeSc1-O3	2 × 2.334(6)
BaBi1-O5	1 × 2.672(1)	FeSc2-O2	4 × 2.062(6)
BaBi2-O1	2 × 3.161(8)	FeSc2-O5	2 × 2.021(1)
BaBi2-O2	8 × 2.970(4)		
BaBi2-O5	2 × 2.923(1)		

Уточнение заселённостей позиций А-катионов в перовскитном блоке показало, что, как и в случае $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$, центральный октаэдрический слой обогащён катионами Ba^{2+} по сравнению с граничными (см. Табл. 15, модель I). Такое распределение обусловлено тем, что граничные октаэдры более искажены по сравнению с центральными. А А-катионы, обладающие неподелённой электронной парой (Bi^{3+}) тяготеют к

асимметричному окружению ($KЧ = 11$), в то время как катионы Ba^{2+} стремятся образовать вокруг себя симметричное координационное окружение. Хотя, надо отметить, что такое распределение противоречит правилу локальной электронейтральности. Уточнение заселённости позиций катионов в В-подрешётке показало, что распределение катионов, как и в случае с $Pb_{2.9}Ba_{2.1}Fe_4TiO_{13}$, носит статистический характер, при этом центральный октаэдрический слой чуть более обогащён катионами Sc^{3+} (см. Табл. 15, модель I). По-видимому, это связано с тем, что катионы Sc^{3+} тяготеют к более симметричному октаэдрическому окружению, в то время как катионы железа могут иметь искажённое окружение. Действительно, октаэдры Fe_2O_6 и $FeSc_2O_6$ для структуры $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$ почти правильные (Табл. 15, модель I): $d(FeSc_2-O_2) = 2.06\text{\AA}$, $d(FeSc_2-O_5) = 2.02\text{\AA}$. А октаэдры $FeSc_1O_6$, наоборот, деформированы, и катионы в них достаточно сильно смещены в направлении O2-O2 ($d(FeSc_1-O_3) = 2.33\text{\AA}$, $d(FeSc_1-O_2) = 1.97\text{\AA}$). Это смещение, как и в структуре $Pb_{2.9}Ba_{2.1}Fe_4TiO_{13}$, возникает из-за электростатического взаимодействия между атомами $FeSc_1 - Pb_1$.

Альтернативное уточнение структуры $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$ привело к принципиально другому характеру распределения В-катионов в перовскитном блоке (Табл. 15, модель II). Позиции В-катионов в рамках этой модели в центральном октаэдрическом слое полностью занимают только катионы Sc^{3+} , а граничные октаэдры содержат только катионы Fe^{3+} . При этом заселённости позиций А-катионов $BaBi_1$ и $BaBi_2$ составили $0.54Ba + 0.46Bi$ и $0.92Ba + 0.08Bi$, соответственно. Причём, структурное уточнение в рамках модели II так же, как и модели I, характеризуется хорошими значениями факторов недоверности ($R_I = 4.9$, $R_P = 5.3$, $R_{wP} = 7.3\%$). С точки зрения кристаллохимических особенностей катионов такое распределение более логично, так как катионы Sc^{3+} склонны к формированию правильного октаэдрического

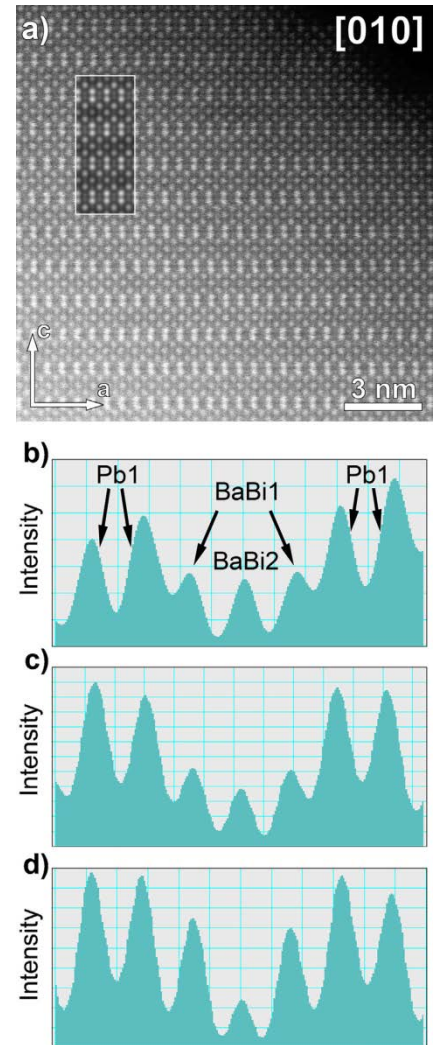


Рис. 49. а) Изображение HAADF-STEM для $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$ (зона [010]), на вставке приведено расчётное изображение ($t = 100\text{\AA}$); б) – d) профили интенсивности контраста вдоль направления c : б) – экспериментального изображения, в) и д) – симулированных изображений для модели I и II, соответственно. Разница в интенсивности позиций Pb_1 обусловлена различной толщиной кристалла.

окружения, а, как было показано, центральные октаэдры менее искажены, чем граничные. Однако в случае такого решения уточнение заселённости позиций А-катионов привело к тому, что в центральном перовскитном слое находятся практически только катионы Ba^{2+} . Такое распределение катионов противоречит правилу локальной электронейтральности, согласно которому граничные октаэдрические слои должны иметь больший отрицательный заряд, так как анион-дефицитный интерфейс имеет формальный заряд +2 $[\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_4]^{2+}$. Поэтому, с этой точки зрения, выбор модели I более предпочтителен. Чтобы установить истинное распределение В-катионов был произведён анализ контраста STEM изображения (**Рис. 49**). Были построены гистограммы изменения контраста вдоль направления с элементарной ячейки, которые показали, что, на самом деле, распределение В-катионов носит статистический характер, как и предполагалось в рамках модели I. Данное распределение также косвенно подтверждается данными мессбауэровской спектроскопии и магнитными свойствами (**Раздел 4.4.4**).

4.2.3.2. Синтез и исследование соединений состава $(\text{Pb,Bi})_3\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{M}_3\text{O}_{13}$ ($\text{M} = \text{Mg, Sc, Ti}$).

С целью изолировать цепочки тригональных бипирамид, содержащих магнитные катионы Fe^{3+} немагнитным блоком, то есть создать квазиодномерную магнитную структуру, было проведено замещение катионов Fe^{3+} , содержащихся в перовскитном блоке на немагнитный катион. В качестве таких катионов были выбраны Ti^{4+} , Sc^{3+} и Mg^{2+} , образующие стабильное октаэдрическое окружение, то есть катионы, которые не могут занимать позиции в блоке КС. В случае Mg-содержащих образцов для гетеровалентного замещения Fe^{3+} на Mg^{2+} необходимо гетеровалентное замещение в А- или В-подрешётке, в случае Sc-содержащих образцов замещение изовалентное. Были синтезированы образцы составов, приведённых в **Табл. 5П**.

Фаза со структурой пятого гомолога наблюдалась для всех образцов в системе $(\text{Pb,Bi})_3\text{Ba}_2\text{Fe}_2(\text{Sc,Ti})_3\text{O}_{13}$, но все образцы содержали незначительное количество примесей. Как будет показано ниже на примере состава $\text{Pb}_3\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$, наличие примесей обусловлено образованием сростков гомологов с разной толщиной перовскитного блока. Вероятно, это связано с недостаточной гомогенизацией в ходе твердофазного синтеза. Поэтому было решено использовать не классическую керамическую методику, а цитратный метод синтеза с использованием в качестве прекурсоров растворимых форм

катионов (см. **Раздел 3.2.2**). В результате использования цитратного синтеза был получен однофазный образец состава $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$ (согласно результатам ЛРСА, см. ниже).

В Mg-содержащих образцах образования искомой фазы не наблюдается. Фазовый состав образцов представлен в **Табл. 6П**.

4.2.3.2.1. Кристаллическая структура соединения $\text{Pb}_3\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$.

Изображения ЭД соединения $\text{Pb}_3\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$ приведены на **Рис. 4П** и выглядят типично для члена гомологического ряда $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$ $n = 5$ и аналогичны изображениям для $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$, представленным на **Рис. 42**. Полученные изображения, как и в случае $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$, можно проиндексировать в ромбической сингонии с приблизительными параметрами элементарных ячеек: $a \approx 5.7\text{\AA} \approx \sqrt{2}a_p$, $b \approx 4.0\text{\AA} \approx a_p$, $c \approx 27.0\text{\AA} \approx 9.7\text{\AA} + 3\sqrt{2}a_p$. Из условий погасаний, полученных при анализе изображений электронной дифракции, была определена центрировка *A* и выбрана пространственная группа *Ammm*, то есть наблюдается полная аналогия с уже описанными соединениями со структурой пятого члена гомологического ряда $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$. По данным порошковой рентгеновской дифракции соединение $\text{Pb}_3\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 5.8252(1)\text{\AA}$, $b = 4.0647(1)\text{\AA}$, $c = 27.1226(5)\text{\AA}$ (**Рис. 50**).

Катионный состав данного соединения был определён с помощью метода ЛРСА и соответствует $\text{Pb}_{2.3(2)}\text{Ba}_{2.7(2)}\text{Fe}_{2.0(1)}\text{Sc}_{2.2(2)}\text{Ti}_{0.9(1)}$. Видно, что он значительно отличается от исходного в плане соотношения А-катионов. Это может быть связано с летучестью оксида свинца, так как образцы отжигались при температурах 950-970°C. Однако в таком случае образцы должны содержать примеси. Действительно, в качестве примеси был обнаружен Sc_2O_3 и по данным порошкового рентгеновского эксперимента уточнено его содержание, оно составило ~5% вес. (**Рис. 50**). Также, отклонение от состава может быть обусловлено тем, что в кристаллитах могут образовываться сростки гомологов с различной толщиной перовскитного блока, тем самым нарушая локальную стехиометрию, что наблюдалось для многих соединений $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$ (**Рис. 6П**). Следует отметить, что катионный состав, определённый методом ЛРСА, хорошо согласуется с данными уточнения кристаллической структуры (см. ниже). Для изучения распределения катионов данный образец исследовался с помощью метода STEM-EELS, результаты приведены на **Рис. 51**. Видно, что данное соединение демонстрирует упорядочение атомных колонок по типу

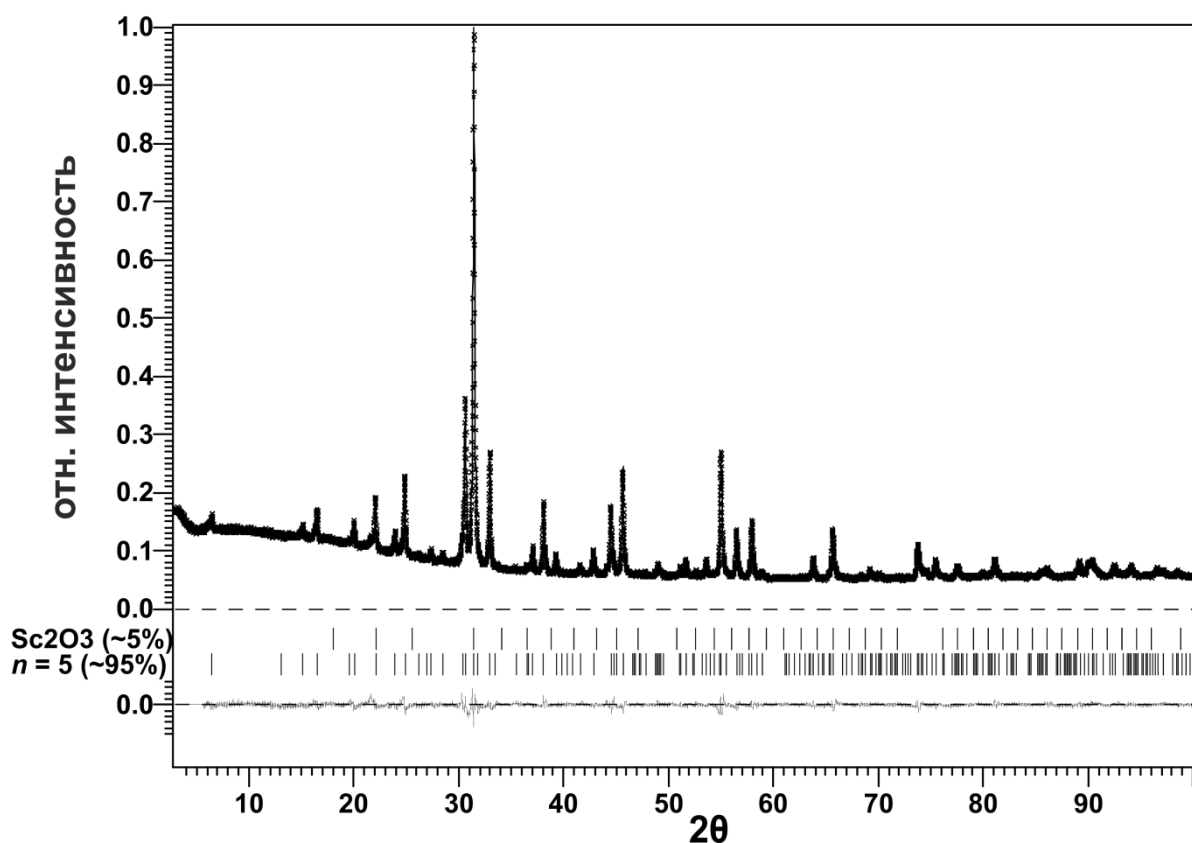


Рис. 50. Экспериментальная, расчётная и разностная рентгенограммы соединения $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$.

пятого члена гомологического ряда $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$. Применение спектроскопии энергетических потерь электронов с атомным разрешением позволило также визуализировать распределение В-катионов в структуре. Видно, что катионы Fe^{3+} расположены в анион-дефицитном интерфейсе. В свою очередь, катионы Ti^{4+} и Sc^{3+} занимают позиции исключительно в блоке с перовскитной структурой. Таким образом, данные спектроскопии STEM-EELS с атомным разрешением, подтверждают предполагаемое упорядочение В-катионов по позициям в данном соединении. Катионный состав и описанное распределение катионов хорошо согласуется с результатами уточнения кристаллической структуры (см. ниже).

Кристаллическая структура была уточнена в соответствии с составом $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$, определённым методом ЛРСА (см. выше), по данным порошковой нейтронной дифракции при комнатной температуре (300К, RT) и пониженной температуре (2К, LT). Выбор температуры низкотемпературного нейтронографического эксперимента обусловлен тем, что, по данным мессбауэровской спектроскопии, данное соединение магнитно неупорядочено при $T = 78\text{K}$ (см. ниже). В качестве исходной модели использовались структурные параметры соединения $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$. Как было показано выше на примере соединений $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$, $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$, $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$,

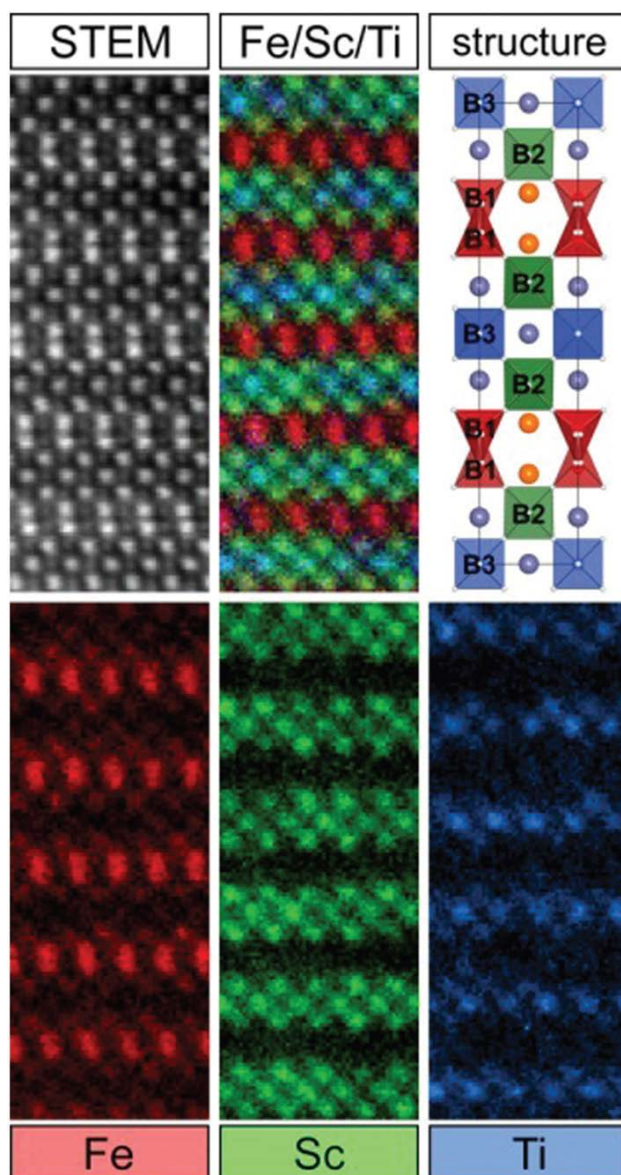


Рис. 51. (Верхний ряд, слева направо) Изображение HAADF-STEM с зоны [010], карта распределения элементов, полученная с использованием STEM-EELS, элементарная ячейка. Снизу представлены индивидуальные карты распределения катионов Fe, Sc и Ti в структуре $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$.

соединения со структурой $n = 5$ члена ряда $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$ существуют в двух модификациях: высокотемпературной ромбической ($Ammm$) и низкотемпературной моноклинной ($A2/m$), причём при комнатной температуре обычно наблюдалась моноклинная модификация. Поэтому эксперимент, проведённый при комнатной температуре был уточнён в рамках каждой из моделей. В случае модели $A2/m$ угол моноклинности оказался очень близок к 90° ($90.055(9)$), и факторы достоверности оказались несколько выше, чем в случае ромбической модели $Ammm$ ($R_F = 1.8\%$, $R_p = 2.6\%$ ($A2/m$) и $R_F = 1.6\%$, $R_p = 2.6$ ($Ammm$)). В конечном итоге для описания структуры соединения $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$ при комнатной температуре была выбрана ромбическая модель. Кристаллографические параметры приведены в **Табл. 17**. В случае низкотемпературного

эксперимента отклонение угла моноклинности от значения в 90° уже оказалось существенно, и для описания этих данных была выбрана моноклинная модель (**Табл. 17**). Переход между этими модификациями аналогичен уже описанным выше переходам, наблюдаемым для других соединений гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$, и связан с изменением характера упорядочения разноориентированных цепочек тригональных бипирамид. Как уже было показано на примере других соединений с $n = 5$ позиции в гексагональных каналах занимают только катионы с неподелённой электронной парой, то есть катионы Pb^{2+} . Стартовая заселённость позиций В-катионов была выбрана в соответствии с результатами STEM-EELS, то есть в стартовой модели катионы Fe^{3+} занимали позиции только в анион-дефицитных интерфейсах со структурой КС, катионы Sc^{3+} и Ti^{4+} – в перовскитном блоке в соотношении 2:1, соответственно. Также в процессе уточнения было определено содержание примесной фазы Sc_2O_3 (~3.5%).

Низкотемпературный эксперимент уточнялся в моноклинной установке ($A2/m$). При этом, уточнение параметра атомного смещения для позиции FeScTi0 привело к относительно высокому значению $0.0145(9)\text{\AA}^2$, несмотря на то, что тепловые колебания при 2К практически отсутствуют, а также к отрицательным значениям ADP для позиции FeScTi1. Корректные значения ADP были получены после уточнения заселённостей позиций. Тщательный анализ изображений STEM-EELS показал, что часть катионов Fe^{3+} находится в перовскитном блоке, а часть катионов Ti^{4+} – в интерфейсе со структурой КС. Принимая во внимание существенное различие в длинах рассеяния для катионов Fe^{3+} и Ti^{4+} (9.45фм и -3.44фм, соответственно), были уточнены заселённости позиции в предположении новой модели распределения В-катионов. Таким образом, заселённость позиции FeScTi0 была уточнена как $0.92Fe + 0.08Ti$, а заселённости позиций FeScTi1 и FeScTi2 с учётом длины рассеяния Sc^{3+} (12.29фм) и исходного состава ($Pb_{2.4}Ba_{2.6}Fe_2Sc_2TiO_{13}$) как $0.71Sc + 0.23Ti + 0.06Fe$ и $0.58Sc + 0.38Ti + 0.04Fe$, соответственно.

Соединение $Pb_{2.4}Ba_{2.6}Fe_2Sc_2TiO_{13}$ при комнатной температуре, также как и высокотемпературные модификации других гомологов, характеризуется высоким значением параметра ADP для позиции кислорода O4, поэтому данный атом был смещён из частной в общую с половинной заселённостью. Конечные уточнения для обоих экспериментов проводились в изотропном приближении параметров атомного смещения для всех атомов. По данным уточнения заселённостей позиций В-катионов для обоих экспериментов общий состав фазы получился $Pb_{2.4}Ba_{2.6}Fe_2Sc_2TiO_{13}$, что хорошо согласуется с результатами ЛРСА, мессбауэровской спектроскопии (см. ниже) и STEM-EELS спектроскопии. Рентгенографические данные представлены в **Табл. 17**. Координаты

атомов, заселённости позиций и параметры атомного смещения для обоих уточнений приведены в **Табл. 18**, профили уточнения показаны на **Рис. 52**, основные межатомные расстояния представлены в **Табл. 19**.

Табл. 17. Основные кристаллографические параметры $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$.

Состав	$\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$	
пространственная группа	$A2/m$	$Ammm$
параметры элементарной ячейки	$a = 5.8177(1)\text{Å}$	$a = 5.8328(1)\text{Å}$
	$b = 4.0585(1)\text{Å}$	$b = 4.0708(1)\text{Å}$
	$c = 27.0944(5)\text{Å}$	$c = 27.1394(5)\text{Å}$
	$\beta = 90.257(3)$	
объём элементарной ячейки, Å^3	639.71(2)	644.40(2)
число формульных единиц, Z	2	2
расчётная плотность, г/см^3	6.808	6.759
температура эксперимента, К	2	300
тип излучения, длина волны	нейтроны, $\lambda = 1.8856\text{Å}$	нейтроны, $\lambda = 1.4940\text{Å}$
R_F , %	1.6	1.1
R_P , %	2.6	2.4
R_{WP} , %	3.2	3.0

Табл. 18. Координаты атомов, заселённости позиций и параметры атомного смещения для соединения $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$.

Атом	Позиция	Заселённость	x/a	y/b	z/c	U_{iso} , Å^2
$\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$ (T = 2K)						
Pb0	$4i$	1	0.5032(9)	0.5	0.3050(1)	0.0109(9)
PbBa1	$4i$	0.13Pb+0.87Ba	0.000(2)	0	0.1001(2)	0.012(1)
PbBa2	$2d$	0.13Pb+0.87Ba	0.5	0.5	0.5	0.009(2)
FeScTi0	$4i$	0.92Fe+0.08Ti	-0.006(1)	0	0.2927(1)	0.0042(8)
FeScTi1	$4i$	0.71Sc+0.23Ti+0.06Fe	0.497(1)	0	0.3943(1)	0.006(1)
FeScTi2	$2b$	0.58Sc+0.38Ti+0.04Fe	0	0	0.5	0.008(2)
O1	$4i$	1	0.493(2)	0.5	0.3880(2)	0.009(2)
O2	$4i$	1	0.251(1)	0	0.4454(4)	0.006(1)

O3	4i	1	0.247(2)	0	0.5554(3)	0.008(2)
O4	4i	1	0.243(1)	0	0.3349(3)	0.010(2)
O5	4i	1	0.273(1)	0	0.6667(3)	0.006(2)
O6	4i	1	0.034(1)	0	0.2197(1)	0.008(1)
O7	2a	1	0	0	0	0.017(2)

$\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$ (T = 300K)

Pb0	4j	1	0.5	0.5	0.3051(1)	0.0141(7)
PbBa1	4i	0.13Pb+0.87Ba	0	0	0.1016(2)	0.021(1)
PbBa2	2d	0.13Pb+0.87Ba	0.5	0.5	0.5	0.015(2)
FeScTi0	4i	0.92Fe+0.08Ti	0	0	0.2928(1)	0.0085(7)
FeScTi1	4j	0.71Sc+0.23Ti+0.06Fe	0.5	0	0.3949(1)	0.0087(8)
FeScTi2	2b	0.58Sc+0.38Ti+0.04Fe	0	0	0.5	0.003(1)
O1	4j	1	0.5	0.5	0.3881(2)	0.013(1)
O2	8n	1	0.249(1)	0	0.4455(2)	0.0107(5)
O3	8n	1	0.2597(6)	0	0.3337(1)	0.0144(7)
O4	8n	0.5	0.024(1)	0	0.2192(2)	0.011(1)
O5	2a	1	0	0.5	0.5	0.016(2)

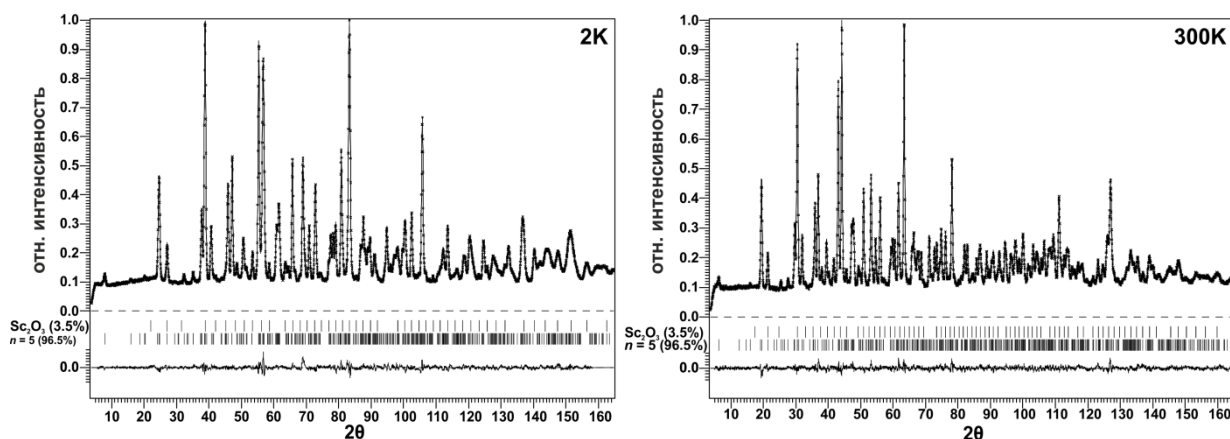


Рис. 52. Экспериментальная, расчётная и разностная нейтронограммы соединения $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$ при T = 2K (слева) и T = 300K (справа).

Табл. 19. Основные межатомные расстояния (Å) в структуре $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$.

2K			
Pb0-O1	$1 \times 2.252(6)$	FeScTi0-O4	$1 \times 1.842(8)$
Pb0-O4	$2 \times 2.661(5)$	FeScTi0-O5	$1 \times 1.907(8)$

Pb0-O5	$2 \times 2.529(4)$	FeScTi0-O6	$1 \times 1.991(5)$
Pb0-O6	$1 \times 2.778(8)$	FeScTi0-O6	$2 \times 2.063(1)$
PbBa1-O1	$1 \times 2.89(1)$		
PbBa1-O1	$1 \times 2.96(1)$	FeScTi1-O1	$2 \times 2.037(5)$
PbBa1-O2	$2 \times 2.786(8)$	FeScTi1-O2	$1 \times 2.00(1)$
PbBa1-O3	$2 \times 2.769(8)$	FeScTi1-O3	$1 \times 2.01(1)$
PbBa1-O4	$2 \times 3.039(7)$	FeScTi1-O4	$1 \times 2.19(1)$
PbBa1-O5	$2 \times 3.140(7)$	FeScTi1-O5	$1 \times 2.133(8)$
PbBa1-O7	$1 \times 2.714(5)$		
		FeScTi2-O2	$2 \times 2.082(1)$
PbBa2-O1	$2 \times 3.034(5)$	FeScTi2-O3	$2 \times 2.08(1)$
PbBa2-O2	$4 \times 2.896(7)$	FeScTi2-O7	$2 \times 2.029(1)$
PbBa2-O3	$4 \times 2.925(7)$		
PbBa2-O7	$2 \times 2.909(1)$		
300K			
Pb0-O1	$1 \times 2.251(6)$	FeScTi0-O3	$2 \times 1.878(4)$
Pb0-O3	$4 \times 2.590(2)$	FeScTi0-O4	$1 \times 2.003(5)$
Pb0-O4	$2 \times 2.851(7)$	FeScTi0-O4	$2 \times 2.066(1)$
PbBa1-O1	$2 \times 2.930(1)$		
PbBa1-O2	$4 \times 2.810(4)$	FeScTi1-O1	$2 \times 2.044(1)$
PbBa1-O3	$4 \times 3.085(4)$	FeScTi1-O2	$2 \times 2.008(6)$
PbBa1-O5	$1 \times 2.758(5)$	FeScTi1-O3	$2 \times 2.173(4)$
PbBa2-O1	$2 \times 3.038(5)$		
PbBa2-O2	$8 \times 2.910(4)$	FeScTi2-O2	$4 \times 2.073(5)$
PbBa2-O5	$2 \times 2.916(1)$	FeScTi2-O5	$2 \times 2.035(1)$

По данным порошкового уточнения, соединение $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$ изоструктурно описанным выше соединениям $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$ с $n = 5$ (Разделы 4.2.1, 4.2.3), структура приведена на Рис. 37.

Мессбауэровские спектры для соединения $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$ были получены при комнатной температуре, 78K и 4.2K. Спектр при комнатной температуре состоит из нескольких сильно перекрывающихся парамагнитных дублетов (Рис. 53). Согласно их изомерным сдвигам (Табл. 20) все эти компоненты соответствуют катионам Fe^{3+} . Значения изомерных сдвигов двух основных дублетов близки между собой (0.31 мм/с и 0.34 мм/с) и соответствуют катионам Fe^{3+} в одинаковой координации. Среднее значение их квадрупольного расщепления ($\langle \Delta E_Q = 0.72$ мм/с) близко к значениям квадрупольного расщепления для катионов Fe^{3+} в тригонально-бипирамидальной координации, наблюдаемые для других $n = 5$ членов ряда $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$. Различие между значениями ΔE_Q этих двух дублетов связано с локальными искажениями, обусловленными различными соседствующими В-катионами в перовскитном блоке (Sc^{3+} , Ti^{4+}). Это также подтверждается тем, что соотношение этих двух компонент близко к 2:1, что полуколичественно согласуется (из-за большой степени перекрывания спектров более точное соотношение получить невозможно) с заселённостями В-катионов в перовскитном блоке, полученными из структурного уточнения (Табл. 18). Третья компонента (~7%, A1 в Табл. 20) соответствует октаэдрически координированному Fe^{3+} , что также отлично согласуется со структурным уточнением.

При $T = 78\text{K}$ спектры также магнитно неупорядочены, что сразу

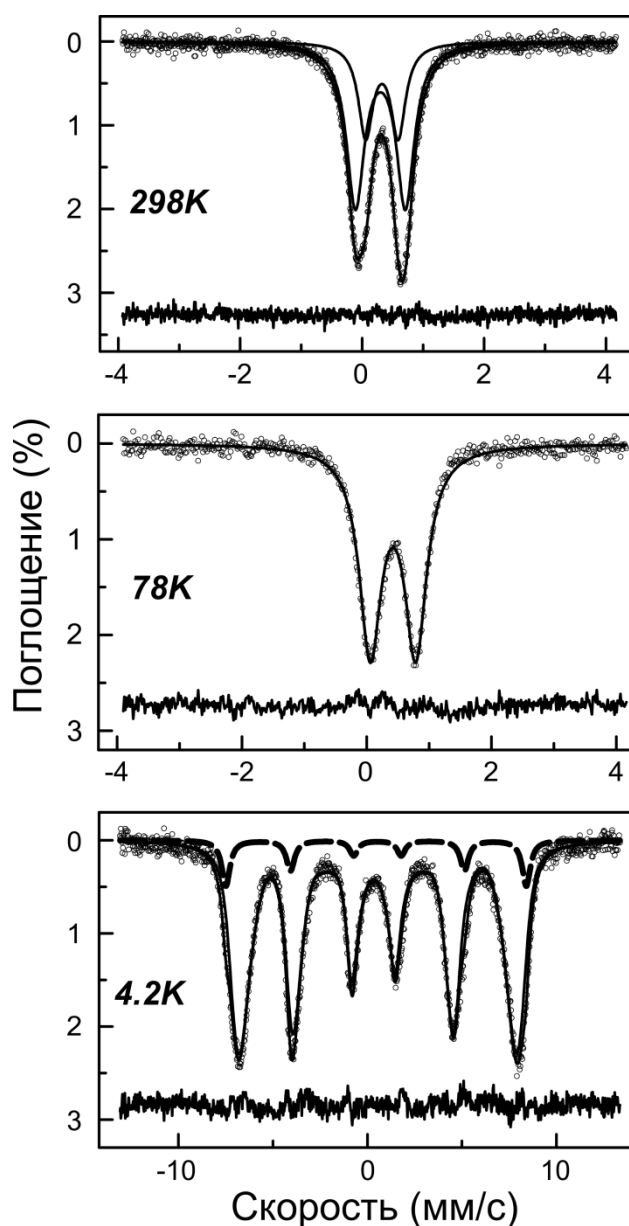


Рис. 53. Мессбауэровские спектры для $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$.

отличает данное соединение от уже описанных аналогов с $n = 5$. Увеличивающаяся при понижении температуры полуширина приводит к ещё большей степени перекрывания, что не позволяет корректно разделить компоненты спектров. В результате спектр лучше всего описывается одним дублетом (**Табл. 20**).

При $T = 4.2\text{K}$ мессбауэровский спектр магнитно расщеплён, он является суперпозицией нескольких уширенных зеемановских секстетов. Незначительная компонента ($\sim 9\%$), согласно её параметрам сверхтонкого расщепления, соответствует катионам Fe^{3+} в октаэдрической координации, что отлично согласуется со структурным уточнением ($\sim 8\%$ для позиций FeScTi1 и FeScTi2, **Табл. 18**). Основная компонента ($\sim 91\%$), которая относится к катионами Fe^{3+} в тригонально-бипирамидальной координации (FeScTi0 в **Табл. 18**), существенно уширена. Поэтому она обрабатывалась в приближения распределения параметров магнитного сверхтонкого расщепления со средним значением поля ($H_{\text{hf}} = \langle 44.9 \rangle T$), полученным с использованием метода Hesse-Rubartch [145]. Относительно низкое значение $\langle H_{\text{hf}} \rangle$ по сравнению с другими гомологами, в которых октаэдрические позиции в большей степени заняты катионами Fe^{3+} ($\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$, $\text{Pb}_{2.85}\text{Ba}_{2.15}\text{Fe}_4\text{SnO}_{13}$ [144], $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$, $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$), продолжает тенденцию снижения значений полей при увеличении содержания диамагнитных катионов в перовскитном блоке.

Табл. 20. Параметры мессбауэровских спектров, приведённых на **Рис. 53**.

T (K)	Комп.	H (T) ± 0.2	δ (мм/с) ± 0.01	ΔE_Q (мм/с) ± 0.01	Γ (мм/с) ± 0.01	A (%) ± 1
298	B1	-	0.31	0.82	0.36	68
	B2	-	0.34	0.54	0.30	32
78	B3	-	0.42	0.73	0.43	100
4.2	B4	$\langle 44.9 \rangle$	0.43	0.24	-	91
	A1	49.4	0.45	-0.07	0.52	9

4.3. Синтез и исследование соединений с общей формулой $A_nB_nO_{3n-2}$ ($n = 6$).

Добавление перовскитного слоя BiFeO_3 к структуре соединения $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$, которое является $n = 4$ членом гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$, привело к образованию $n = 5$ члена – $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$. Если же к соединению $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$ добавить не по

одному октаэдрическому слою составов BiFeO_3 или PbTiO_3 , а по два таких слоя, то это должно приводить к формированию $n = 6$ членов гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$ состава $\text{Pb}_4\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{16}$ и $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$, соответственно. Был синтезирован ряд соединений состава $\text{Pb}_{2-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ ($x = 0 \div 1$) и получен однофазным образец состава $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$.

4.3.1. Кристаллическая структура $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$.

Данные ЭД и порошковой рентгеновской дифракции свидетельствуют о том, что соединение кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 5.8036(2)\text{Å}$, $b = 3.9905(1)\text{Å}$, $c = 33.1391(3)\text{Å}$. Данное соединение является членом гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$ с $n = 6$, в нём в качестве В-катионов присутствуют только катионы Fe^{3+} , как в случае $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($n = 4$) и $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ ($n = 5$). Указанные параметры элементарной ячейки хорошо согласуются с этим предположением: параметры a и b всех трёх соединений примерно равны, различаются только параметры c на величину $\sim 5.5\text{Å}$ и $2 \cdot 5.5\text{Å}$, соответственно, то есть элементарная ячейка для $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ включает ещё один октаэдрический слой по сравнению с $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$, и два по сравнению с $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$. На изображениях ЭД с основных кристаллографических зон при комнатной температуре наблюдаются погасания hkl : $h + k + l = 2n$, что является условием объёмноцентрированной решётки. Однако на изображениях ЭД для зоны $[010]$ наблюдаются полосы диффузной интенсивности, параллельные c^* , которые обусловлены локальным упорядочением с нарушением I -центрировки. При охлаждении эти полосы концентрируются в рефлексы $h0l$: $h + l \neq 2n$ (Рис. 54), что, по-видимому, связано с протяжённым структурным переходом от высокотемпературной I -центрированной модификации к низкотемпературной примитивной. При нагревании диффузные полосы теряют выраженный характер выше 400К и полностью исчезают при $T > 600\text{K}$ (Рис. 55).

В отличие от $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ данные синхротронной дифракции для $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ при различных температурах не демонстрируют заметного «расщепления» пиков на дифрактограммах (Рис. 7II). Однако рефлексы с $h, l \neq 0$ несколько уширены, что может быть обусловлено планарными дефектами в фазе ниже температуры перехода. Высокотемпературная ромбическая структура данного соединения при понижении температуры не переходит в моноклинную, как это было в случае $n = 5$

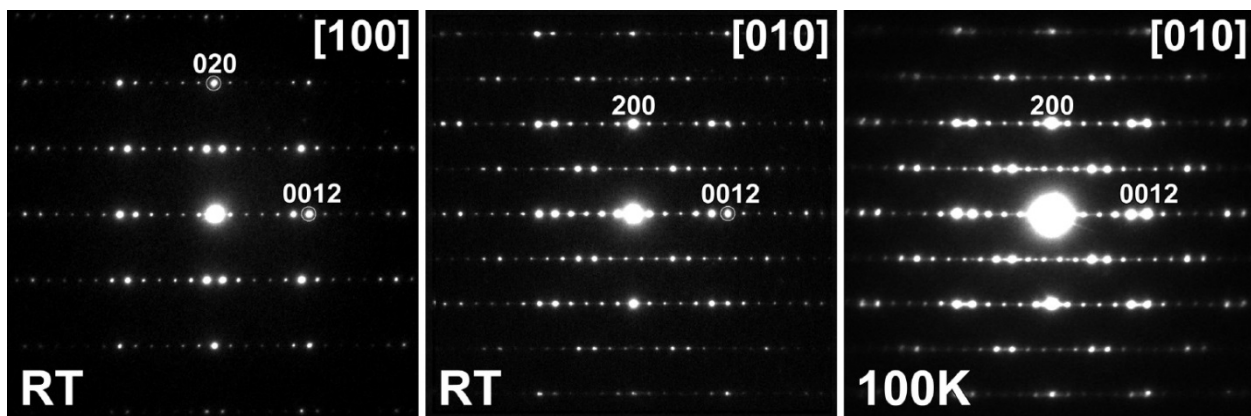


Рис. 54. Изображения ЭД $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ при указанных температурах.

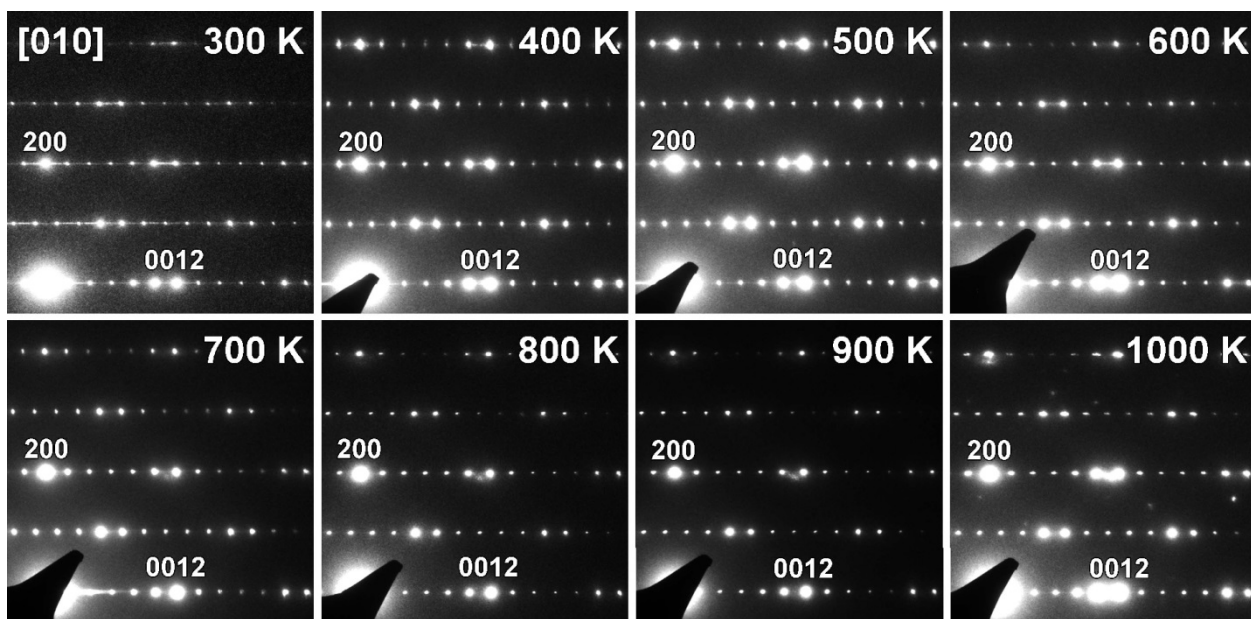


Рис. 55. Изображения ЭД $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ для зоны [010] при $T = 300 \div 1000\text{K}$.

соединений. Данные порошковой нейтронной дифракции при различных температурах (1.5K – 950K) показали, что данное соединение претерпевает структурный переход в указанном интервале температур. На основе анализа погасаний для ЭД, синхротронной и нейтронной дифракций для высокотемпературной модификации была выбрана пространственная группа $Im\bar{3}m$, как обладающая наивысшей симметрией, для низкотемпературной – её подгруппа $Pn\bar{3}m$. Здесь возникает аналогия с описанным выше (Раздел 2.4.3) соединением данного ряда с чётным n – $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($n = 4$) [131], которое также кристаллизуется в пространственной группе $Im\bar{3}m$ при высоких температурах и в $Pn\bar{3}m$ – при низких.

Кристаллическая структура $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ была определена из данных порошковых нейтронографических экспериментов при температурах 950K (НТ) и 300K (РТ). Стартовая структурная модель для НТ эксперимента была основана на предположении «внедрения» четвёртого октаэдрического слоя в структуру $n = 5$ гомолога

($\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$), что также хорошо согласуется с изображениями HAADF-STEM, на которых хорошо видно упорядочение атомных колонок по типу $n = 6$ члена ряда $A_nB_nO_{3n-2}$ (Рис. 58). Структурное уточнение проводилось по аналогии с уже описанным в случае $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ (Раздел 4.2.1). Аналогичное расщепление позиции атома O4 свидетельствует об разупорядоченном характере расположения цепочек тригональных бипирамид. Во всех описанных соединениях позиции А-катионов в гексагональных каналах занимают катионы Pb^{2+} . В случае соединения $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ катионов свинца недостаточно, поэтому для структурного уточнения была предложена смешанная заселённость этих позиций катионами Pb^{2+} и Bi^{3+} . Атомные координаты для РТ эксперимента были получены трансформацией высокотемпературной структуры с трансформацией пространственной группы $Im\bar{3}m$ в подгруппу $Pn\bar{3}m$. Рентгенографические данные представлены в Табл. 21. Координаты атомов, заселённости позиций и параметры атомного смещения приведены в Табл. 22, профили уточнения показаны на Рис. 57, основные межатомные расстояния представлены в Табл. 23.

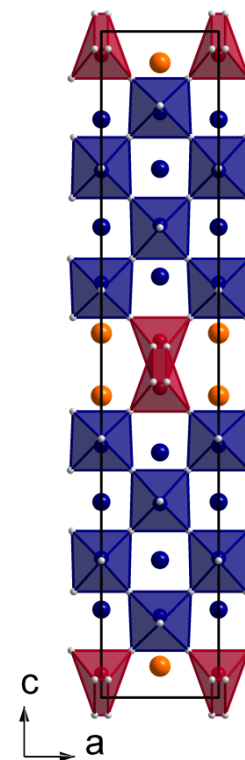


Рис. 56. Структура соединений $A_6B_6O_{16}$ ($A = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Bi}$; $B = \text{Fe}, \text{Ti}$).

Структура соединения $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ представляет собой каркас из октаэдров FeO_6 и тригональных бипирамид FeO_5 , чередующихся вдоль направления $[001]$ и соединяющихся между собой через общие вершины. Основное отличие от описанных ранее соединений, это увеличенная толщина перовскитного блока структуры (Рис. 56) (НТ модификация, мотив изменения структуры при понижении симметрии аналогичен мотиву в случае соединения PbBaFeCoO_5 , приведённому на Рис. 32). Таким образом, соединение $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ является новым членом гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$ с $n = 6$. В рамках анион-дефицитного интерфейса полиэдры FeO_5 соединены через общие рёбра. Суммы валентных усилий для катионов Fe^{3+} (Табл. 23) в различных позициях хорошо согласуются с формальной валентностью +3.

Табл. 21. Основные кристаллографические параметры $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$.

Состав	$\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$	
пространственная группа	$Pn\bar{3}m$	$Im\bar{3}m$

	$a = 5.7453(2)\text{\AA}$	$a = 5.8042(1)\text{\AA}$
параметры элементарной ячейки	$b = 3.9492(1)\text{\AA}$	$b = 3.9916(1)\text{\AA}$
	$c = 32.851(1)\text{\AA}$	$c = 33.1437(9)\text{\AA}$
объём элементарной ячейки, \AA^3	745.36(7)	767.88(5)
число формульных единиц, Z	2	2
расчётная плотность, г/см^3	7.408	7.191
температура эксперимента, К	300	950
тип излучения, длина волны	нейтроны, $\lambda = 1.8857\text{\AA}$	
R_F , %	2.1	3.8
R_P , %	3.8	3.2
R_{WP} , %	5.1	4.2

Табл. 22. Координаты атомов, заселённости позиций и параметры атомного смещения для соединения $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$.

Атом	Позиция	Заселённость	x/a	y/b	z/c	U_{iso} , \AA^2
$\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ (T = 300K)						
PbBi0	4c	0.75Pb+0.25Bi	0.988(2)	0.75	0.4538(2)	0.028(1)
BaBi1	4c	0.625Ba+0.375Bi	0.486(2)	0.75	0.3663(3)	0.028(1)
BaBi2	4c	0.625Ba+0.375Bi	0.494(3)	0.75	0.2079(3)	0.028(1)
Fe0	4c	1	0.494(2)	0.25	0.4657(2)	0.0113(4)
Fe1	4c	1	0.484(1)	0.25	0.1234(2)	0.0113(4)
Fe2	4c	1	0.514(1)	0.75	0.7073(2)	0.0113(4)
O1	4c	1	0.498(3)	0.75	0.1143(3)	0.0162(4)
O2	4c	1	0.761(2)	0.75	0.6609(4)	0.0162(4)
O3	4c	1	0.221(2)	0.25	0.1577(4)	0.0162(4)
O4	4c	1	0.230(2)	0.25	0.4303(4)	0.0162(4)
O5	4c	1	0.748(2)	0.75	0.9284(4)	0.0162(4)
O6	4c	1	0.445(1)	0.75	0.4775(3)	0.0162(4)
O7	4c	1	0.513(2)	0.25	0.7034(4)	0.0162(4)
O8	4c	1	0.742(2)	0.75	0.7535(4)	0.0162(4)
$\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ (T = 950K)						
PbBi0	4e	0.75Pb+0.25Bi	0	0.75	0.4531(2)	0.048(2)

BaBi1	4e	0.625Ba+0.375Bi	0.5	0.75	0.3680(2)	0.039(2)
BaBi2	2e	0.625Ba+0.375Bi	0.5	0.75	0.2064(3)	0.047(1)
Fe0	4e	1	0.5	0.25	0.4647(1)	0.030(1)
Fe1	4e	1	0.5	0.25	0.1223(1)	0.021(1)
Fe2	2e	1	0.5	0.75	0.7092(2)	0.023(2)
O1	4e	1	0.5	0.75	0.1115(2)	0.019(2)
O2	8i	1	0.738(1)	0.75	0.6588(2)	0.038(1)
O3	8i	1	0.2417(9)	0.25	0.4295(2)	0.041(1)
O4	8i	0.5	0.443(1)	0.75	0.4735(2)	0.027(2)
O5	4e	1	0.5	0.25	0.7054(3)	0.028(1)
O6	4d	1	0.75	0.75	0.75	0.032(2)

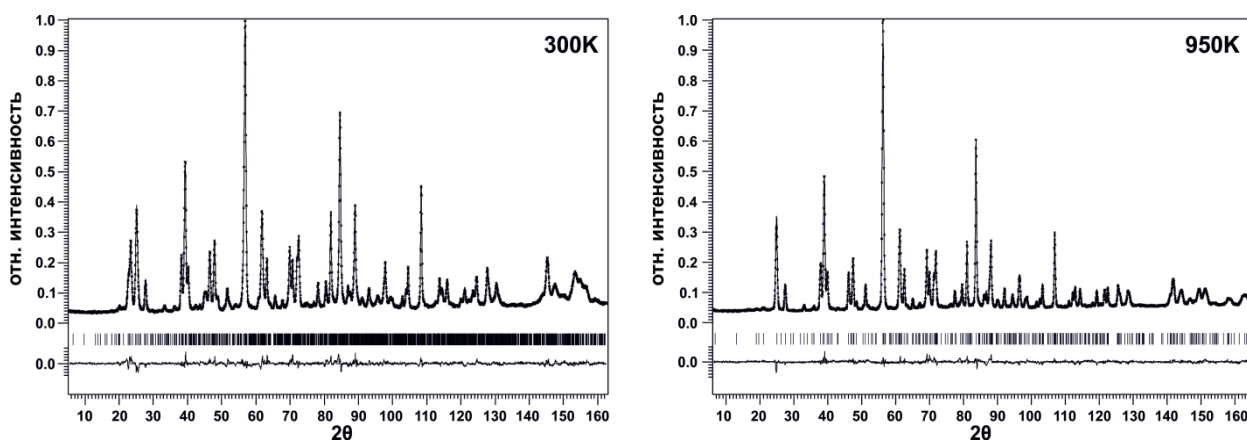


Рис. 57. Экспериментальная, расчётная и разностная нейтронограммы соединения $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ при $T = 300\text{K}$ (слева) и $T = 950\text{K}$ (справа).

Табл. 23. Основные межатомные расстояния (Å) в структуре $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$.

300K			
PbBi0-O1	$1 \times 2.24(1)$	Fe0-O4	$1 \times 1.91(2)$
PbBi0-O4	$2 \times 2.54(1)$	Fe0-O5	$1 \times 1.92(2)$
PbBi0-O5	$2 \times 2.54(1)$	Fe0-O6	$1 \times 1.90(1)$
PbBi0-O6	$1 \times 2.74(1)$	Fe0-O6	$2 \times 2.032(3)$
		BVS(Fe0)	2.98
PbBa1-O1	$1 \times 2.88(2)$		
PbBa1-O1	$1 \times 3.01(2)$	Fe1-O1	$2 \times 1.999(2)$
PbBa1-O2	$2 \times 2.59(1)$	Fe1-O2	$1 \times 1.91(1)$
PbBa1-O3	$2 \times 2.52(1)$	Fe1-O3	$1 \times 1.89(1)$

PbBa1-O4	$2 \times 3.24(1)$	Fe1-O4	$1 \times 2.26(1)$
PbBa1-O5	$2 \times 3.22(1)$	Fe1-O5	$1 \times 2.16(1)$
PbBa1-O7	$1 \times 2.29(1)$	BVS(Fe1)	3.01
PbBa2-O1	$2 \times 3.08(2)$	Fe2-O2	$1 \times 2.08(1)$
PbBa2-O2	$2 \times 2.88(1)$	Fe2-O3	$1 \times 2.12(1)$
PbBa2-O3	$4 \times 3.01(2)$	Fe2-O7	$2 \times 1.979(1)$
PbBa2-O7	$1 \times 2.84(2)$	Fe2-O8	$1 \times 2.01(1)$
PbBa2-O7	$2 \times 2.91(2)$	Fe2-O8	$1 \times 2.03(1)$
PbBa2-O8	$2 \times 2.91(2)$	BVS(Fe2)	2.89
PbBa2-O8	$2 \times 2.71(1)$		
950K			
PbBi0-O1	$1 \times 2.141(9)$	Fe0-O3	$2 \times 1.895(6)$
PbBi0-O3	$4 \times 2.565(4)$	Fe0-O4	$1 \times 2.075(9)$
PbBi0-O4	$2 \times 2.659(6)$	Fe0-O4	$2 \times 2.044(2)$
PbBa1-O1	$2 \times 2.981(2)$	Fe1-O1	$2 \times 2.028(1)$
PbBa1-O2	$4 \times 2.582(4)$	Fe1-O2	$2 \times 1.948(6)$
PbBa1-O3	$4 \times 3.220(5)$	Fe1-O3	$2 \times 2.221(5)$
PbBa1-O5	$1 \times 2.43(1)$		
		Fe2-O2	$2 \times 2.164(8)$
PbBa2-O1	$1 \times 3.15(1)$	Fe2-O5	$2 \times 2.000(1)$
PbBa2-O2	$4 \times 2.967(7)$	Fe2-O6	$2 \times 1.983(5)$
PbBa2-O5	$2 \times 2.902(1)$		
PbBa2-O5	$1 \times 2.92(1)$		
PbBa2-O6	$4 \times 2.860(5)$		

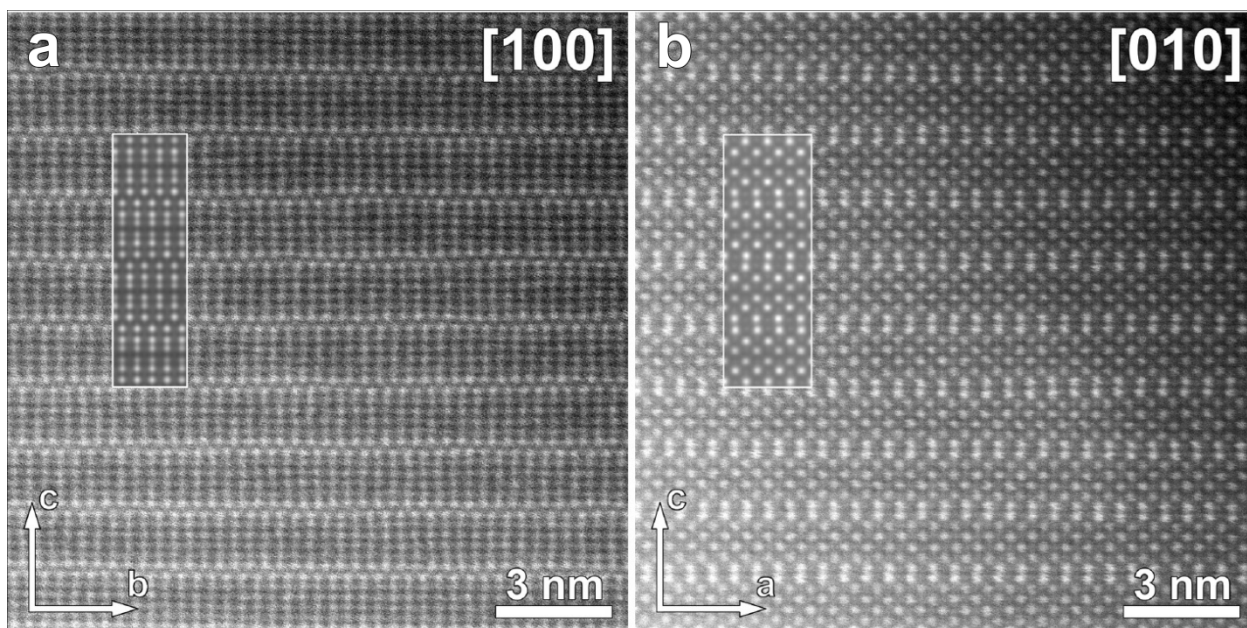


Рис. 58. Изображения HAADF-STEM $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ для зон [100] (а) и [010] (б). Прямоугольниками обведены симуляции изображений ($t = 56\text{Å}$ (а), $t = 81\text{Å}$ (б)).

4.3.2. Кристаллическая структура $\text{Pb}_{3.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Fe}_{4.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_{16}$.

В синтезированных образцах состава $\text{Pb}_4\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{16}$ со структурой $n = 6$ гомолога были обнаружены примеси титанатов Pb, Ba. Изменение температуры синтеза не позволило избежать образования этих примесей. Поэтому были предприняты попытки снизить температуру синтеза добавлением спекающего реагента Vi_2O_3 . Состав был выбран с учётом гетеровалентного замещения Pb^{2+} на Vi^{3+} и соответствующим замещением Ti^{4+} на Fe^{3+} . В результате был синтезирован однофазный образец состава $\text{Pb}_{3.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Fe}_{4.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_{16}$. Данное

соединение является аналогом описанного выше $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$, то есть является членом гомологического ряда $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$ с $n = 6$, но в нём в качестве В-катионов

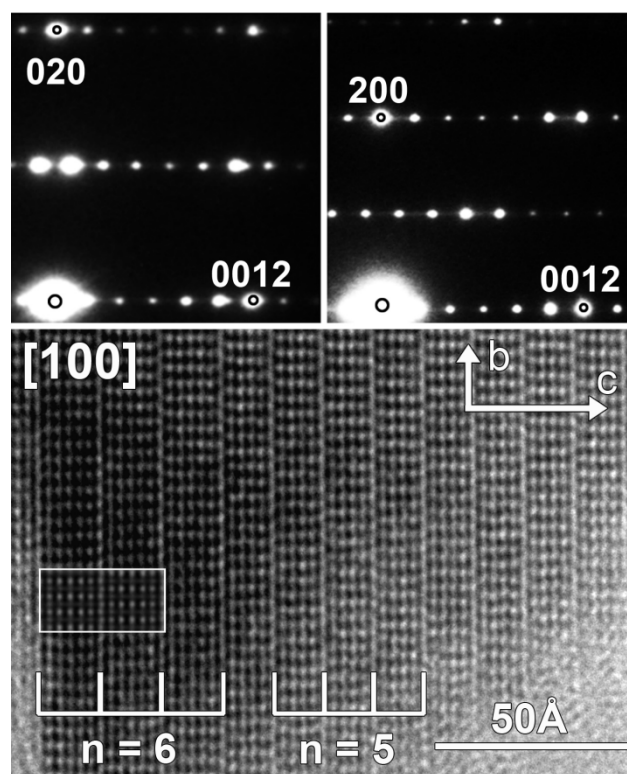


Рис. 59. Изображения ЭД (сверху) $\text{Pb}_{3.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Fe}_{4.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_{16}$ для зон [100] (слева) и [010] (справа) и ЭМВР, на вставке обведена симуляция изображения ($t = 57\text{Å}$).

присутствуют катионы Fe^{3+} и Ti^{4+} . Данные ЭД и порошковой рентгеновской дифракции (**Рис. 59**) свидетельствуют, что соединение $\text{Pb}_{3.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Fe}_{4.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_{16}$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 5.7499(1)\text{\AA}$, $b = 3.9707(1)\text{\AA}$, $c = 32.5245(8)\text{\AA}$ (*Pnma*). Как и в случае $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$, сравнение с параметрами элементарных ячеек для $n = 4, 5$ членов ряда $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$ показало, что для них существенное различие в значениях параметров элементарной ячейки наблюдается только для параметров c на величину $\sim 5.5\text{\AA}$ и $2*5.5\text{\AA}$, соответственно, то есть элементарная ячейка для $\text{Pb}_{3.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Fe}_{4.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_{16}$ содержит на один октаэдрический слой больше, чем $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$ и на два больше, чем $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$. На изображениях ЭМВР данного соединения (**Рис. 59**), видно что в целом по кристаллиту наблюдается упорядочение по типу $n = 6$ гомолога, однако, на границах кристаллитов возникает нарушение данного упорядочения: возникает упорядочение по типу $n = 5$ гомолога.

Поведение $\text{Pb}_{3.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Fe}_{4.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_{16}$ по данным мессбауэровской спектроскопии аналогично соединению $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$ (**Рис. 45**). На **Рис. 60** приведены мессбауэровские спектры для данного соединения при различных температурах. При $T = 373\text{K}$ вещество магнитно неупорядочено, спектры представляют собой суперпозицию двух дублетов, соответствующих позициям железа в анион-дефицитном интерфейсе и перовскитном блоке. Изомерные сдвиги соответствуют катионам Fe^{3+} . Параметры спектров приведены в **Табл. 24**. Соотношение площадей компонент $\sim 1:1$ свидетельствует о том, что катионы Ti^{4+} занимают позиции только в перовскитном блоке структуры. При понижении температуры наблюдается широкая переходная область магнитного упорядочения с сильно уширенными и перекрывающимися линиями, соответствующим магнитным и парамагнитным компонентам спектра. При температуре 100K наблюдается две системы магнитных подспектров с соотношением площадей $\sim 1:1$. Линии в них уширены вследствие разбавления магнитной структуры железа немагнитными катионами Ti^{4+} и присутствия катионов Ti^{4+} во второй координационной сфере катионов Fe^{3+} .

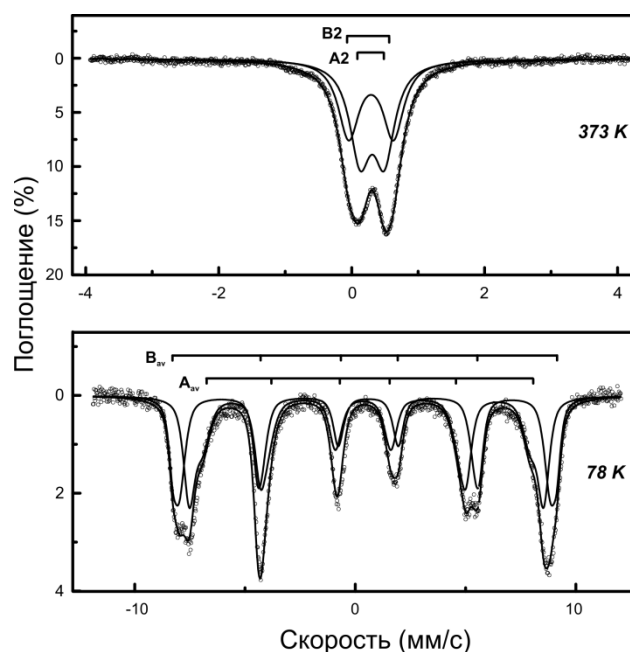


Рис. 60. Мессбауэровские спектры для $\text{Pb}_{3.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Fe}_{4.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_{16}$.

Табл. 24. Параметры мессбуэровских спектров, приведённых на **Рис. 60**.

T (K)	Комп.	H (Т) ±0.05	δ (мм/с) ±0.03	ΔE _Q (мм/с) ±0.03	Γ (мм/с) ±0.03	A (%) ±4
373	A1	-	0.31	0.36	0.37	54
	B1	-	0.29	0.67	0.37	46
100	A2	<47.99>	<0.50>	<0.34>	<0.65>	52
	B2	<43.66>	<0.43>	<-0.60>	<0.67>	48

Структура соединения $\text{Pb}_{3.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Fe}_{4.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_{16}$ была решена из данных порошкового нейтронографического эксперимента при 550 К. Анализ систематических погасаний на изображениях ЭД (**Рис. 59**) обусловили выбор пространственной группы *Imma*. Катионный состав соединения для исходной структурной модели был взят в соответствии с данными ЛРСА: $\text{Pb}_{3.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Fe}_{4.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_{16}$ (ЛРСА: $\text{Pb}_{3.7(1)}\text{Bi}_{0.16(6)}\text{Ba}_{2.16(8)}\text{Fe}_{4.2(1)}\text{Ti}_{1.8(1)}$). Структура данного соединения идентична описанному выше $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ и приведена на **Рис. 56**. Уточнение заселённости позиций В-катионов показало, что, как и в случае $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$ (**Раздел 4.2.3.1.4.1**), распределение В-катионов по позициям в перовскитном блоке носит статистический характер, но центральные перовскитные слои обогащены катионами Ti^{4+} по отношению к граничным. Рентгенографические данные представлены в **Табл. 25**. Координаты атомов, заселённости позиций и параметры атомного смещения приведены в **Табл. 26**, профиль уточнения показан на **Рис. 61**, основные межатомные расстояния представлены в **Табл. 27**.

Табл. 25. Основные кристаллографические параметры $\text{Pb}_{3.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Fe}_{4.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_{16}$.

Состав	$\text{Pb}_{3.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Fe}_{4.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_{16}$
пространственная группа	<i>Imma</i>
параметры элементарной ячейки	$a = 5.7439(3)\text{Å}$
	$b = 3.9888(2)\text{Å}$
	$c = 32.633(2)\text{Å}$
объём элементарной ячейки, Å^3	747.7(1)
число формульных единиц, Z	2
расчётная плотность, г/см^3	7.462
температура эксперимента, К	550

тип излучения, длина волны	нейтроны, $\lambda = 1.494\text{\AA}$
R_F , %	3.2
R_P , %	3.7
R_{WP} , %	4.8

Табл. 26. Координаты атомов, заселённости позиций и параметры атомного смещения для соединения $\text{Pb}_{3.8}\text{Vi}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Fe}_{4.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_{16}$.

Атом	Позиция	Заселённость	x/a	y/b	z/c	U_{iso} , \AA^2
Pb0*	4e	1	0	0.75	0.4558(2)	0.044(2)
PbBa1*	4e	0.5Pb+0.5Ba	0.5	0.75	0.3708(3)	0.045(2)
PbBa2*	4e	0.5Pb+0.5Ba	0.5	0.75	0.2069(3)	0.042(2)
Fe0	4e	1	0.5	0.25	0.4644(2)	0.047(2)
FeTi1	4e	0.6Fe+0.4Ti	0.5	0.25	0.1222(3)	0.009(2)
FeTi2	4e	0.5Fe+0.5Ti	0.5	0.75	0.7071(6)	0.011(2)
O1	4e	1	0.5	0.75	0.1135(3)	0.044(3)
O2	8i	1	0.752(1)	0.75	0.6612(2)	0.035(2)
O3	8i	1	0.239(1)	0.25	0.4277(2)	0.034(1)
O4	8i	0.5	0.547(2)	0.75	0.4736(3)	0.027(2)
O5	4e	1	0.5	0.25	0.7064(3)	0.020(1)
O6	4d	1	0.75	0.75	0.75	0.037(2)

* – так как длины рассеяния катионов Pb^{2+} и Vi^{3+} близки (9.28фм и 8.53фм, соответственно), совместное их уточнение в рамках одной позиции некорректно, поэтому позиции А-катионов уточнялись в предположении наличия только катионов Pb^{2+}

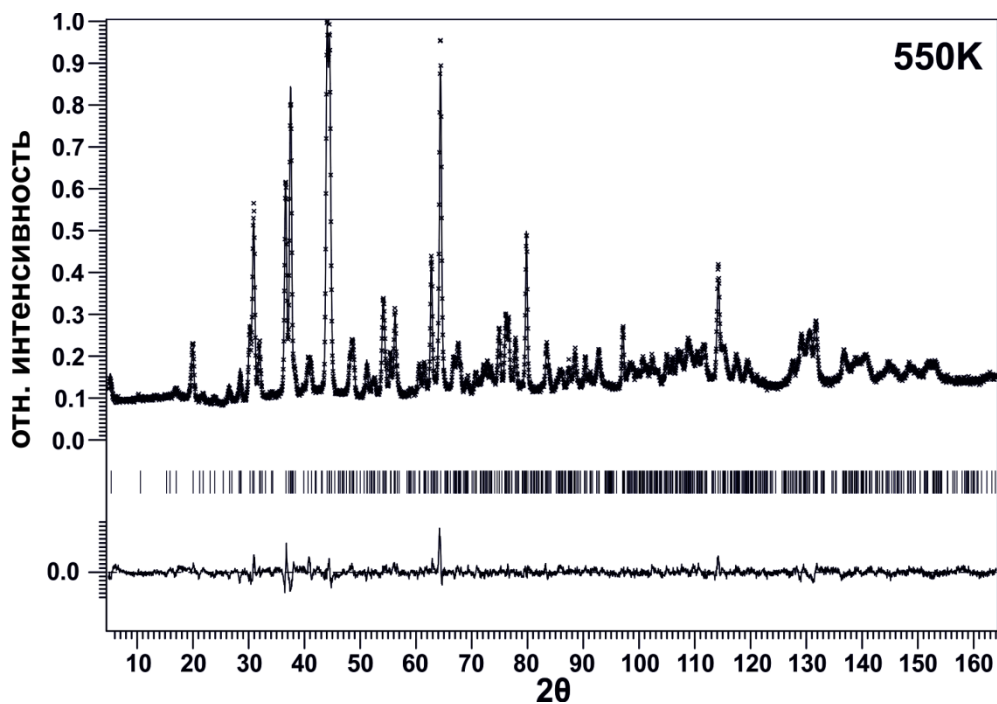


Рис. 61. Экспериментальная, расчётная и разностная нейтронограммы соединения $\text{Pb}_{3.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Fe}_{4.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_{16}$.

Табл. 27. Основные межатомные расстояния (Å) в структуре $\text{Pb}_{3.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Fe}_{4.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_{16}$.

Pb0-O1	1 × 2.26(1)	Fe0-O3	2 × 1.919(8)
Pb0-O3	4 × 2.590(5)	Fe0-O4	1 × 2.04(1)
Pb0-O4	1 × 2.67(1)	Fe0-O4	2 × 2.035(1)
PbBa1-O1	2 × 2.917(2)	FeTi1-O1	2 × 2.014(2)
PbBa1-O2	4 × 2.678(6)	FeTi1-O2	2 × 1.91(1)
PbBa1-O3	4 × 3.109(7)	FeTi1-O3	2 × 2.13(1)
PbBa1-O5	1 × 2.52(1)	FeTi2-O2	2 × 2.08(2)
PbBa2-O1	1 × 3.05(1)	FeTi2-O5	2 × 1.995(1)
PbBa2-O2	4 × 2.868(7)	FeTi2-O6	2 × 2.01(1)
PbBa2-O5	2 × 2.872(1)		
PbBa2-O5	1 × 2.83(1)		
PbBa2-O6	4 × 2.832(5)		

4.4. Магнитные свойства соединений ряда $A_nB_nO_{3n-2}$.

С целью изучения зависимости магнитных свойств соединений $A_nB_nO_{3n-2}$ от состава и индекса n температурное были измерены зависимости магнитной восприимчивости соединений с $n = 5$ $Pb_2Ba_2BiFe_5O_{13}$, $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$, $Pb_{2.4}Ba_{2.6}Fe_2Sc_2TiO_{13}$ и $Pb_{1.5}Ba_{2.5}Bi_2Fe_6O_{16}$ ($n = 6$). Для сравнения также использовались данные для $Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$ ($n = 4$) [131].

Расчёты магнитных структур соединений $Pb_2Ba_2BiFe_5O_{13}$ и $Pb_{1.5}Ba_{2.5}Bi_2Fe_6O_{16}$ по данным порошковых нейтронографических экспериментов были проведены доктором Абакумовым А.М. В тексте данной работы приводится сопоставление результатов этих исследований для сравнения со свойствами изоструктурных аналогов.

4.4.1. Магнитные свойства $Pb_2Ba_2BiFe_5O_{13}$.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $Pb_2Ba_2BiFe_5O_{13}$ приведена на Рис. 62. С ростом температуры наблюдается рост значений восприимчивости, что характерно для антиферромагнетиков ниже температуры Нееля. Очень слабый рост кривой, наблюдаемый при $T < 20K$, обусловлен парамагнитным вкладом дефектов и примесей. Линейная зависимость кривой намагниченности и отсутствие полевой зависимости магнитной восприимчивости исключает наличие результирующего магнитного момента и свидетельствует об антиферромагнитном упорядочении в данном соединении.

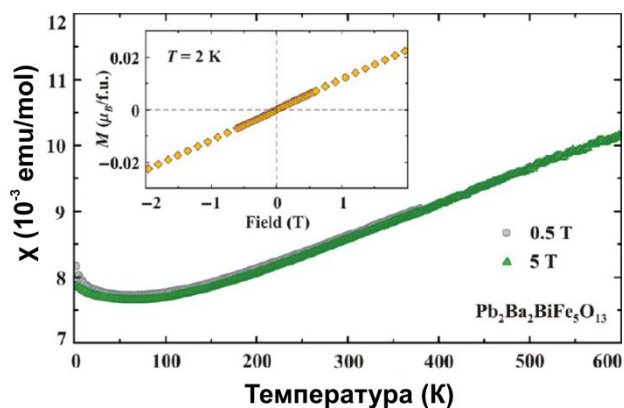


Рис. 62. Зависимости магнитной восприимчивости для $Pb_2Ba_2BiFe_5O_{13}$ при указанных полях (0.5 и 5T). На вставке приведена полевая зависимость намагниченности при 2K.

По данным уточнения магнитной структуры результирующий магнитный момент составил $3.86(2)\mu_B$. К сожалению, нам не удалось получить данные магнитной восприимчивости выше значений T_N , которая составила для этого соединения 623K по результатам аппроксимации температурной зависимости магнитного момента (Рис. 63), из-за того, что образец начинал разлагаться при нагревании в условиях высокого вакуума. Исследование при повышенных температурах показало ярко выраженный ферромагнитный переход с $T_C \approx 860K$, что соответствует значению температуры Кюри

для соединения Fe_3O_4 [146], который образуется вследствие частичного восстановления Fe^{3+} в условиях высокого вакуума.

Магнитная структура $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ приведена на **Рис. 64** (слева). Перовскитный блок структуры характеризуется антиферромагнитным упорядочением спинов G-типа, то есть каждый магнитный момент окружён шестью моментами с противоположной ориентацией. Антиферромагнитные блоки соединены

между собой цепочками тригональных бипирамид FeO_5 , в которых наблюдается два типа взаимодействия: антиферромагнитное между атомами железа в бипирамидах, соединённых через общие вершины и ферромагнитное для полиэдров, соединённых через общие рёбра.

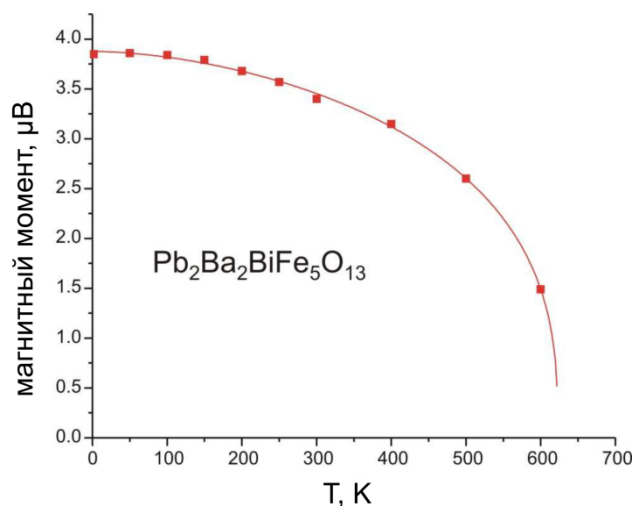


Рис. 63. Зависимость магнитного момента $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ от температуры.

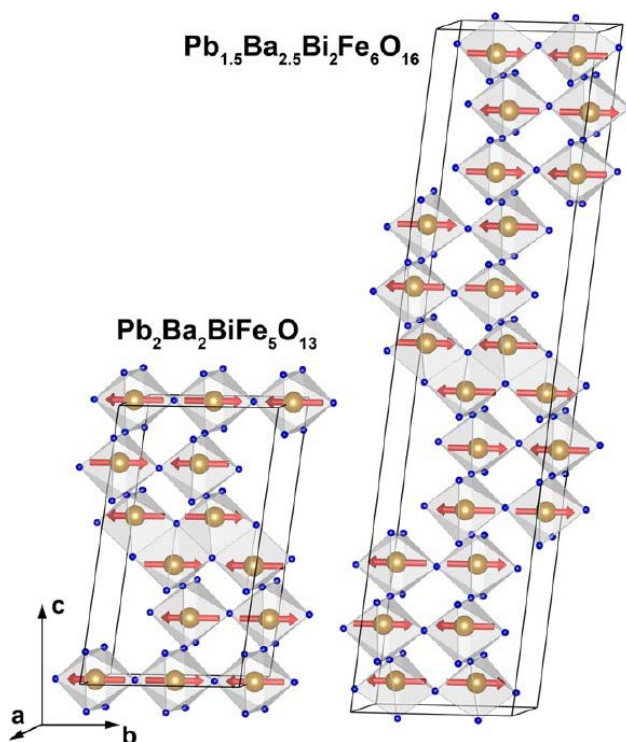


Рис. 64. Магнитные структуры для $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ и $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$.

4.4.2. Магнитные свойства $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$.

Измерения магнитной восприимчивости $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ показали слабый результирующий момент ($0.04\mu_B/\text{f.u.}$) даже в чистом образце (Рис. 66). Скорее всего, он является внешним, то есть не относящимся к $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ потому что сохраняется при температурах выше температуры Нееля $T_N = 632\text{K}$ (получена аппроксимацией температурной зависимости магнитного момента, Рис. 65). Ферромагнитный сигнал исчезает только при температурах выше 730K (Рис. 8П), что близко к температуре Кюри $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ или аналогичных «гексаферритов» [146]. Данный небольшой момент может соответствовать небольшой примеси ($\sim 0.1\%$ вес.) «гексаферрита», что практически невозможно установить с помощью дифракционных данных порошковой рентгеновской и нейтронной дифракций.

По результатам расчёта магнитной структуры $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ (приведена на Рис. 64 справа) результирующий магнитный момент составил $3.90(2)\mu_B$. Магнитная структура этого соединения аналогична магнитной структуре $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ и хорошо согласуется с магнитной структурой $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$ [131].

4.4.3. Магнитные свойства $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$.

На температурной зависимости магнитной восприимчивости для $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$ наблюдается хорошо выраженный максимум при температуре $\sim 350\text{K}$ и размытый минимум в районе 100K (Рис. 67). Общий вид кривой магнитной восприимчивости

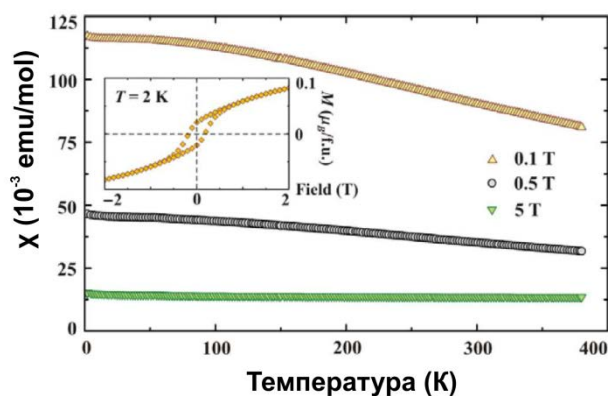


Рис. 66. Зависимости магнитной восприимчивости для $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ при указанных полях (0.5 и 5T). На вставке приведена полевая зависимость намагниченности при 2K.

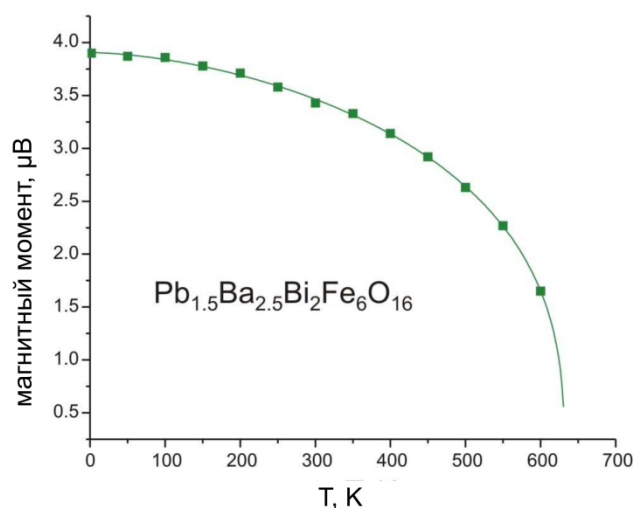
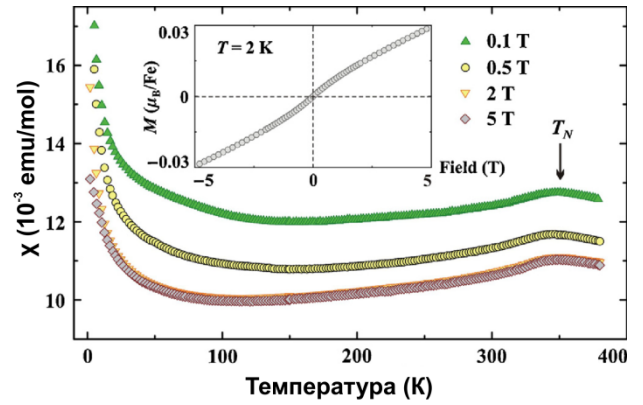


Рис. 65. Зависимость магнитного момента $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ от температуры.

типичен для антиферромагнетика. Максимум при указанной температуре соответствует переход к антиферромагнитному упорядочению, то есть температура Нееля для данного соединения составляет $\sim 350\text{K}$, что хорошо согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии ($T_N(\text{мессб.}) = 373\text{K}$).



Низкотемпературный ход кривой может быть обусловлен парамагнитным вкладом дефектов и примесей. Слабая полевая зависимость магнитной восприимчивости

Рис. 67. Зависимости магнитной восприимчивости для $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$ при указанных полях (0.1, 0.5, 2 и 5Т). Стрелкой указана температура Нееля. $T_N \approx 350\text{K}$. На вставке приведена полевая зависимость намагниченности при 2К.

при температурах выше и ниже T_N может быть объяснена наличием небольшого количества ферромагнитных примесей, которые не удалось идентифицировать с помощью дифракционных методов. Низкотемпературная кривая намагниченности демонстрирует слабый изгиб (**Рис. 67** вставка), связанный с небольшим подавлением магнитной восприимчивости в сильных полях. Однако отсутствие какого-либо заметного гистерезиса позволяет с уверенностью утверждать, что соединение $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$ не имеет результирующего магнитного момента и в основном состоянии является антиферромагнетиком.

4.4.4. Магнитные свойства $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$.

Значения магнитной восприимчивости $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$ постепенно увеличиваются при низких температурах, а выше 250К она хорошо описывается законом Кюри-Вейсса $\chi = \frac{C}{T-\theta}$ ($C = 6.84 \text{ emu K mol}^{-1}$, $\theta = -289\text{K}$ (**Рис. 68**)). Значение константы Кюри даёт парамагнитный момент $\mu_{\text{eff}} = 5.23\mu_B/\text{Fe}$, что немного меньше только спиновой составляющей $5.92\mu_B/\text{Fe}$ для Fe^{3+} . Различие в значениях, вероятно, обусловлено недостаточным температурным диапазоном при расчёте. Отрицательное значение температуры Кюри свидетельствует о преобладающем антиферромагнитном обмене между катионами Fe^{3+} . При температуре около 45К наблюдается слабый изгиб на кривой восприимчивости, который может быть трактован, как регулярный магнитный переход. Также следует отметить, что ниже температуры 80К наблюдается полевая зависимость магнитной восприимчивости. Однако ни при температурах ниже 45К, ни выше не

наблюдается никакого заметного ферромагнитного сигнала. Полевая зависимость намагниченности, измеренная при 5К (не приводится) также подтверждает, что в соединении $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$ отсутствует какая-либо остаточная намагниченность, а значит, слабая полевая зависимость намагниченности носит внешний характер.

Гладкий ход кривой зависимости теплоёмкости $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$ от температуры не является однозначным подтверждением наличия магнитного перехода. С другой стороны, данные

мессбауэровской спектроскопии (Рис. 53, Раздел 4.2.3.2.1) явно подтверждают наличие магнитоупорядоченного состояния при низких температурах. По-видимому, соединение $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$ претерпевает антиферромагнитный переход при температурах $\sim 45\text{K}$, но он имеет локальную природу. На разностной кривой данных нейтронографических экспериментов при температурах 300К и 2К видна слабая диффузная интенсивность при значениях $2\Theta \approx 23^\circ$ (Рис. 69), которые соответствует наиболее интенсивному магнитному отражению $(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ изоструктурного соединения $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$. Эта диффузная интенсивность указывает на существование локальных корреляций между спинами при низких температурах. Однако невыраженный характер магнитного диффузного рассеяния и недостаточное соотношение сигнал-фон не позволяют произвести корректное описание профиля диффузной интенсивности. Следует отметить, что её угловое распределение имеет очевидную симметричную форму, что отличает от сильно асимметричного Уорреновского [147] диффузного рассеяния, характерного

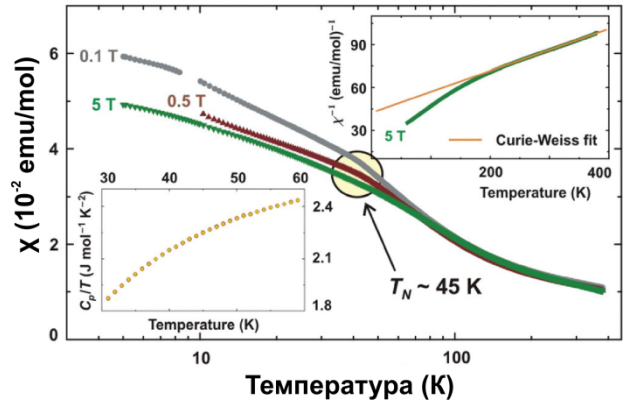


Рис. 68. Зависимости магнитной восприимчивости для $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$ при указанных полях (0.1, 0.5 и 5Т). Стрелкой указана температура Нееля. $T_N \approx 45\text{K}$. На вставках приведены температурная зависимость теплоёмкости (слева) и аппроксимация кривой восприимчивости при 5Т по формуле Кюри-Вейсса.

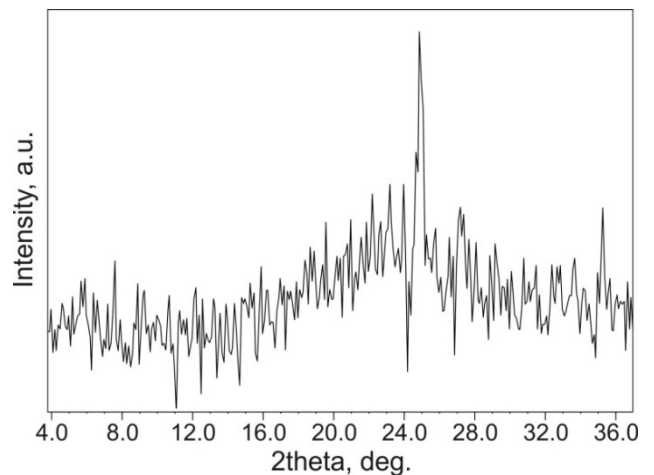


Рис. 69. Разностная кривая между RT и NT дифракционными экспериментами для $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$. Слабая диффузная интенсивность наблюдается в районе значений $2\Theta \approx 23^\circ$. Острый максимум ($2\Theta = 24.1^\circ$) соответствует разнице между рефлексами (006).

для двумерных магнитных систем. Это позволяет предположить, что образец $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$, состоит из малых магнитных доменов, и магнитный порядок в рамках этих доменов носит трёхмерный характер, вследствие чего возникает диффузная интенсивность.

5. Обсуждение результатов.

Проведённые нами исследования соединений $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ и $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ свидетельствуют о том, что существует **новый** гомологический ряд с общей формулой $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$, структура которого может быть представлена как чередование перовскитных модулей толщиной $(n - 2)$ октаэдрических слоя, которые разделены между собой анион-дефицитными интерфейсами, образованными плоскостями КС $((\bar{1}01)_p \frac{1}{2} [110]_p)$. Параметры элементарной ячейки для соединений данного ряда можно выразить через параметры элементарной ячейки структуры перовскита следующим образом: $a \approx 5.7\text{\AA} \approx \sqrt{2}a_p, b \approx 4.0\text{\AA} \approx a_p, c \approx 9.7\text{\AA} + (n - 2)\sqrt{2}a_p$ (a_p – параметр перовскитной субъячейки, $(n - 2)$ – число октаэдрических слоёв между соседними анион-дефицитными

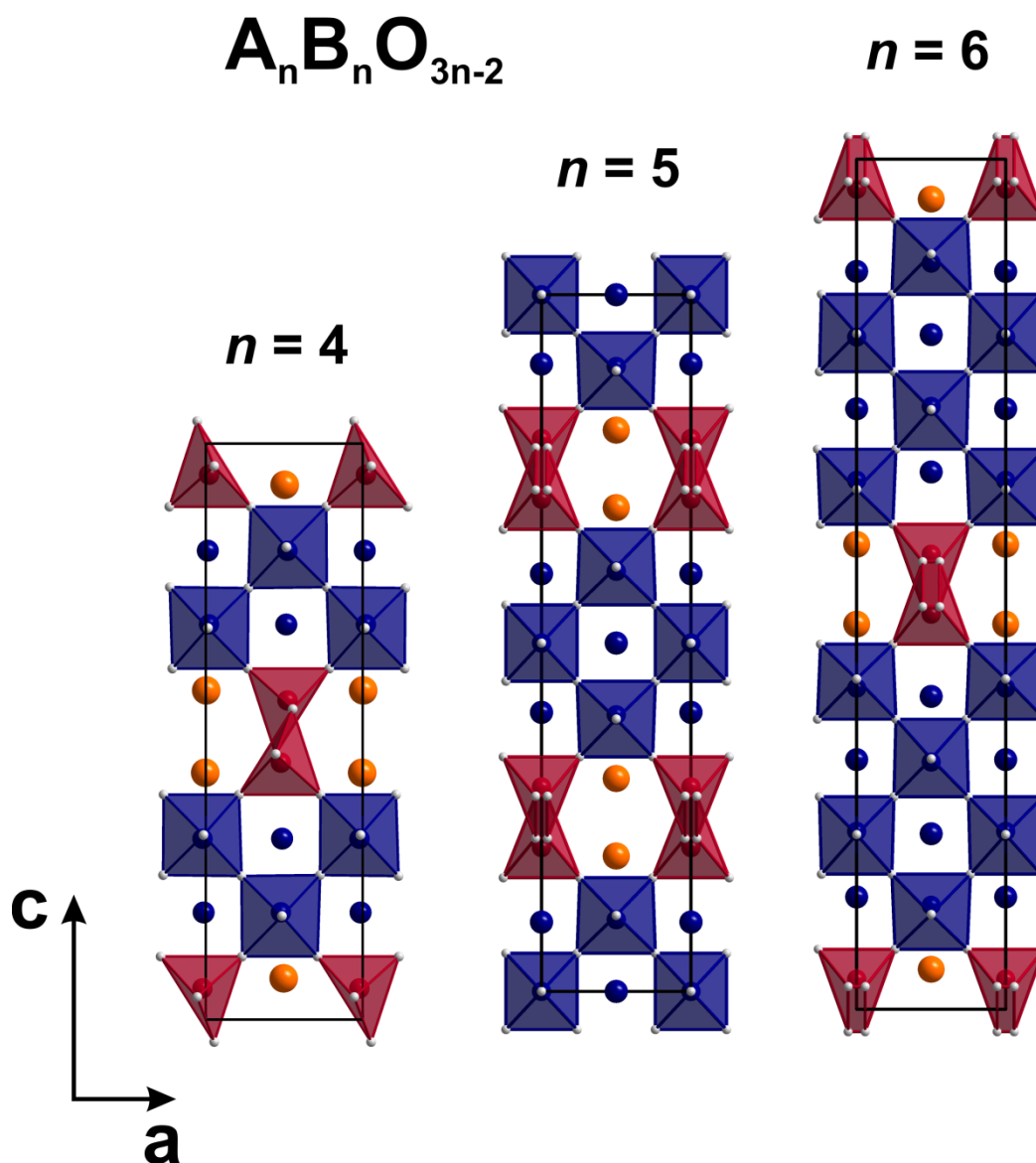


Рис. 70. Структуры соединений гомологического ряда $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$.

интерфейсами), а величина 9.7\AA соответствует удвоенной толщине интерфейса со структурой КС. Общую формулу соединений данного ряда можно представить другим способом: $A_{n+2}B_{n+2}O_{3n+4}$, где n – количество октаэдрических слоёв между интерфейсами ($n = 2, 3, 4, \dots$). $A_2B_2O_4$ – состав анион-дефицитного интерфейса (остаётся практически неизменным для всех соединений ($Pb_2Fe_2O_4$)) и $nABO_3$ – перовскитный фрагмент. Однако так как описываемые в данной работе соединения являются анион-дефицитными производными структуры перовскита, нами был сделан выбор в пользу обозначения $A_nB_nO_{3n-2}$. Структура соединений гомологического ряда с различными n приведена на **Рис. 70**.

Полученные экспериментальные данные для соединений $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$, $Pb_{2.9}Ba_{2.1}Fe_4TiO_{13}$, $Pb_{2.4}Ba_{2.6}Fe_2Sc_2TiO_{13}$, $Pb_{3.8}Bi_{0.2}Ba_2Fe_{4.2}Ti_{1.8}O_{16}$, а также описанные литературные данные для $Pb_{1.33}Sr_{0.67}Fe_2O_5$, $Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$, $Pb_{2.85}Ba_{2.15}Fe_4SnO_{13}$ [131,132,144], позволяют утверждать, что соединения $A_nB_nO_{3n-2}$ образуются только если:

- 1) в позициях А-катионов в интерфейсе, образованном плоскостями КС, находятся исключительно катионы с неподелённой электронной парой (Pb^{2+} , Bi^{3+});
- 2) позиции В-катионов в интерфейсах между перовскитными блоками, образованными плоскостями кристаллографического сдвига, занимают $3d$ -катионы (Fe^{3+} , Mn^{3+} [123,124], Co^{3+});
- 3) в А-подрешётке перовскитного блока, помимо катионов Pb^{2+} , Bi^{3+} , необходимо наличие катионов ЩЗЭ (Ba^{2+} , Sr^{2+}).

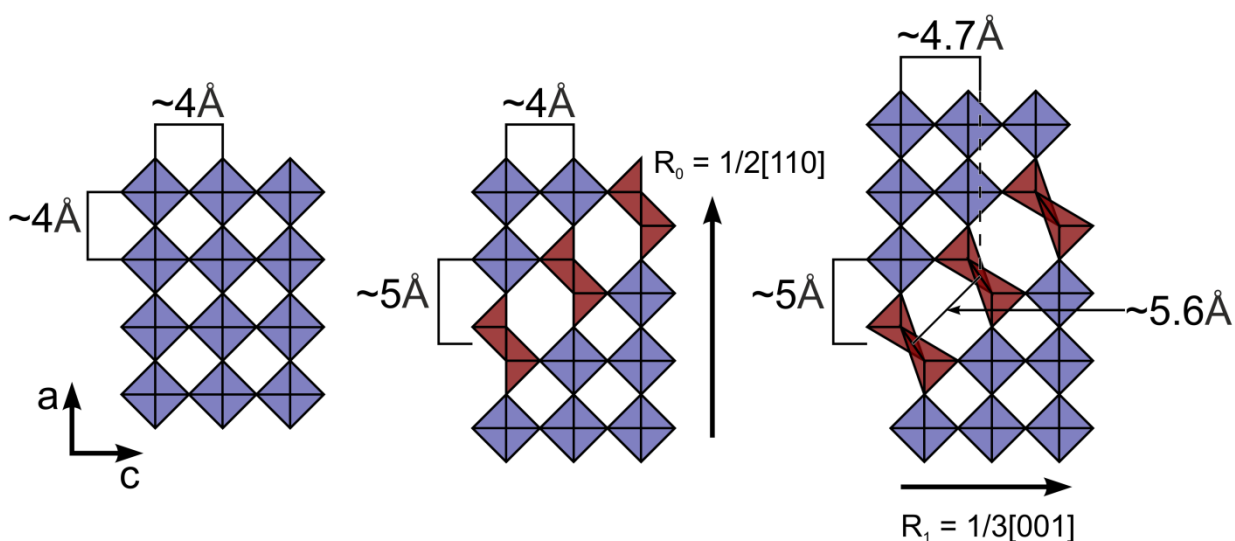


Рис. 71. Схема формирования интерфейса со структурой КС и характерные расстояния после применения сдвиговых векторов. Расстояние 5.6\AA соответствует диагонали перовскитной субъчейки.

Для образования интерфейсов со структурой КС необходимо наличие катионов с неподелённой электронной парой. Катион со стереоактивной электронной парой отвечает за наличие дополнительного сдвигового вектора при формировании плоскости КС, за счёт электростатического отталкивания, склонности к формированию асимметричного координационного окружения и пространственной локализации неподелённой электронной пары (**Рис. 71**), что также позволяет образовываться фазам кристаллографического сдвига для перовскитоподобных соединений с заполненными позициями в А-подрешётке. Однако наличие таких катионов хоть и является необходимым условием для образования рассматриваемых структур, но не является достаточным для образования структур $A_nB_nO_{3n-2}$.

Для катионов Ba^{2+} известно большое количество перовскитоподобных соединений, в которых они занимают большие пустоты в октаэдрическом каркасе. Следует отметить, что соблюдение геометрического соответствия катиона пустоте, в которой он находится, также является одним из самых важных условий. Среди ШЗЭ только катионы Sr^{2+} , Ba^{2+} образуют соединения со структурой $A_nB_nO_{3n-2}$. При этом в случае Sr-содержащего соединения $Pb_{1.33}Sr_{0.67}Fe_2O_5$ [132], по сравнению с Ba-содержащими, наблюдаются заметные структурные искажения, связанные с поворотом октаэдров в перовскитном блоке вследствие уменьшения расстояний А-О (**Рис. 28** (справа)), что обусловлено большим различием в ионных радиусах указанных катионов (для КЧ = 12, $r_R(Sr^{2+}) = 1.44\text{Å}$, $r_R(Ba^{2+}) = 1.60\text{Å}$). Как было показано на примере соединений $WO_{3-\delta}$ [63,67], состав соединений со структурами КС определяется ориентацией плоскостей КС, образующих интерфейсы на границах структурных блоков. Исследования соединений $(Pb,Bi)FeO_{3-\delta}$ [148] и $Pb(Fe,Ti)O_{3-\delta}$ [149] показали аналогичное поведение, то есть зависимость ориентации плоскостей от параметра δ . Для соединений гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$ ориентация плоскостей КС соответствует $(101)_p$. Причём, для соединений $Pb_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ авторами [150] было показано, что образование плоскостей КС $(101)_p$ происходит только при $x \geq 0.3$. В таком случае соединение $Pb_{1.33}Sr_{0.67}Fe_2O_5$ [132] является частным случаем данной системы. Стабилизация ориентации плоскостей КС $(101)_p$ в соединениях гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$ обусловлена наличием катионов Ba^{2+} в А-позициях в перовскитном модуле. При этом, в случае соединений $A_nB_nO_{3n-2}$ все плоскости КС одной ориентации, то есть перовскитные модули образуют квазидвумерный каркас, не ограниченный плоскостями КС с другой ориентацией (как в случае $Pb_2Fe_2O_5$ (**Раздел 2.4.2**)) и толщина этих модулей определяется параметром n .

Как показали экспериментальные данные, соединения ряда $A_nB_nO_{3n-2}$ ($n = 4$), в которых в качестве В-катионов выступают не $3d$ -катионы (Al^{3+} , Ga^{3+}), не образуются. Это обусловлено тем, что позиции в интерфейсе со структурой КС асимметричны, координационным полиэдром является тригональная бипирамида (**Рис. 41**). Отсутствие соединений со структурой КС с данными катионами можно объяснить следующим образом.

- 1) По сравнению с $Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$ [131], различие в ионных радиусах для КЧ = 5 катионов Fe^{3+} (0.58\AA) и Al^{3+} (0.48\AA) очень велико, что привело бы к сильному искажению данного структурного блока. А так как он сформирован с применением дополнительной сдвиговой операции (**Раздел 2.4.2**), то дополнительные внутренние напряжения невыгодны, так как любые значительные изменения ионного радиуса В-катиона будут негативно сказываться на его стабильности вследствие значительного изменения длин связей катион-кислород. Так же следует отметить, что для катионов Al^{3+} нехарактерно образование полиэдров с КЧ = 5, соединяющихся через общие рёбра.
- 2) В случае с катионами Ga^{3+} различие в ионных радиусах невелико (0.55\AA и 0.58\AA для Ga^{3+} и Fe^{3+} , соответственно), но образование термодинамически устойчивых галлатов Pb и Ba (**Табл. 4II**) препятствует образованию фаз со структурой КС.

Замещение катионов Fe^{3+} в перовскитном блоке в соединениях $A_nB_nO_{3n-2}$ ($n = 4$) на катионы Sc^{3+} и Cr^{3+} , для которых характерно октаэдрическое окружение, осуществить не удалось. Причины этого, скорее всего, кроются в размерном факторе. В случае Sc^{3+} различие в ионных радиусах В-катионов слишком велико (0.73\AA для Sc^{3+} и 0.645\AA для Fe^{3+} (КЧ = 6)) для образования соединений со структурой $n = 4$ гомолога, несмотря на то, что были получены Sc-содержащие соединения с $n = 5$. Для соединений с $n = 5$ присутствие в В-подрешётке меньших по размеру В-катионов (по сравнению со Sc^{3+}) и статистическое распределение катионов Sc^{3+} по разным позициям в перовскитном блоке компенсирует большую разницу в размерах В-катионов, чего не наблюдается в случае соединений с $n = 4$. По-видимому, в структуре $n = 4$ гомолога для октаэдров существуют более «жёсткие» пространственные рамки, поскольку каждый из них граничит с анион-дефицитным интерфейсом. В случае замещения на Cr^{3+} наблюдается образование устойчивых хроматов Pb и Ba (**Табл. 4II**), что препятствует образованию соединений ряда $A_nB_nO_{3n-2}$.

Полученные экспериментальные и известные литературные данные для пяти изоструктурных соединений, соответствующих $n = 5$ гомологу, позволяют сравнить различные структурные параметры. Так, исследование зависимости изменения параметров элементарных ячеек для этих соединений по порошковым данным при комнатной температуре показало, что объём элементарных ячеек увеличивается в ряду $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$ - $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ - $\text{Pb}_{2.85}\text{Ba}_{2.15}\text{Fe}_4\text{SnO}_{13}$ [144]- $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$ - $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$, что хорошо согласуется с увеличением среднего размера В-катиона в структуре. Параметры, объёмы элементарных ячеек и ионные радиусы соответствующих катионов приведены в **Табл. 28**. Немонотонный характер зависимости для параметров b и c обусловлен одновременным гетеровалентным замещением в А-подрешетке. Уточнение заселённости позиций В-катионов для указанных соединений показало, что центральные октаэдрические слои обогащены катионами Sn^{4+} или Ti^{4+} . В случае $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$, несмотря на большúю разницу в ионных радиусах Sc^{3+} и Fe^{3+} (0.73Å и 0.645Å, соответственно, для КЧ = 6 [107]), распределение их по октаэдрическим позициям носит практически равномерный характер. Данная особенность говорит о том, что локальная электронейтральность, вероятно, является определяющим фактором распределения В-катионов, а не их размер. Распределение В-катионов по позициям в перовскитном блоке для различных соединений с $n = 5$ приведено в **Табл. 29**. При этом, для катионов в А-подрешётке наблюдается обратная закономерность. Уточнение заселённости позиций А-катионов для соединений $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ и $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$ показало, что распределение противоречит правилу локальной электронейтральности: для обоих соединений центральный октаэдрический слой обогащён катионами Ba^{2+} по сравнению с граничными (**Табл. 3**, **Табл. 15**). Это обусловлено асимметричностью окружения позиций А-катионов в граничных октаэдрических слоях и склонностью катионов Bi^{3+} формировать асимметричное координационное окружение за счёт наличия стереоактивной неподелённой электронной пары.

Табл. 28. Составы, ионные радиусы специфических В-катионов, средние ионные радиусы В-катионов [107], параметры и объём элементарных ячеек соединений $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$ ($n = 5$).

Состав	I_R (КЧ = 6), Å	$\langle I_R \rangle$, Å	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
$\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$	Ti^{4+} , 0.605	0.637	5.7325(3)	3.9812(5)	26.807(1)	611.8(1)
$\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$	Fe^{3+} , 0.645	0.645	5.7549(1)	3.9609(4)	27.018(1)	615.9(1)
$\text{Pb}_{2.85}\text{Ba}_{2.15}\text{BiFe}_4\text{SnO}_{13}$	Sn^{4+} , 0.690	0.654	5.7790(1)	4.0256(4)	26.891(1)	625.6(1)
$\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$	Sc^{3+} , 0.730	0.662	5.7902(2)	4.0003(6)	27.122(1)	628.2(1)

$\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$	$\text{Ti}^{4+}, 0.605$ $\text{Sc}^{3+}, 0.730$	0.671	5.8274	4.0663	27.123	642.7(1)
---	--	-------	--------	--------	--------	----------

Табл. 29. Распределение В-катионов в перовскитном блоке для соединений с $n = 5$.

Состав	Позиция	Заселённость позиции
$\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$	B1	$0.72\text{Fe} + 0.28\text{Ti}$
	B2	$0.56\text{Fe} + 0.44\text{Ti}$
$\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$	B1	1.00Fe
	B2	1.00Fe
$\text{Pb}_{2.85}\text{Ba}_{2.15}\text{BiFe}_4\text{SnO}_{13}$	B1	$0.8\text{Fe} + 0.2\text{Sn}$
	B2	$0.4\text{Fe} + 0.6\text{Sn}$
$\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$	B1	$0.68\text{Fe} + 0.32\text{Sc}$
	B2	$0.64\text{Fe} + 0.36\text{Sc}$
$\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$	B1	$0.71\text{Sc} + 0.23\text{Ti} + 0.06\text{Fe}$
	B2	$0.58\text{Sc} + 0.38\text{Ti} + 0.04\text{Fe}$

Следует отметить несколько структурных особенностей данных соединений. Соединения гомологического ряда $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$ образованы перовскитными модулями толщиной $(n - 2)$, они разделены анион-дефицитным интерфейсом со структурой КС. Состав этого интерфейса на границе перовскитных модулей остаётся практически неизменным для всех соединений ряда ($[\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_4]^{2+}$), при этом, несмотря на различные замещения в перовскитном блоке, длины связей В-О для позиций в рамках интерфейса (Табл. 30) остаются практически неизменными. Помимо постоянного состава интерфейса это также обусловлено типом сочетания координационных полиэдров: тригональные бипирамиды соединены через общие рёбра. Большое количество новых соединений в данном ряду обусловлено гибкостью перовскитного блока структуры к различным замещениям в В-подрешётке, что в конечном итоге определяет свойства всех соединений. Возможность образования структур гомологического ряда $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$ обусловлено выбором именно А-катионов, которые участвуют как в образовании блока со структурой перовскита, так и в формировании плоскостей КС $(\bar{1}01)_p \frac{1}{2} [110]_p$. При этом, в рамках интерфейса формируются псевдогексагональные каналы с шахматным упорядочением А-катионов. Позиции этих катионов характеризуются очень асимметричным окружением (Рис. 38), что обусловлено смещением их из центра псевдогексагональных каналов. Это приводит к тому, что для всех структур в данном гомологическом ряду наблюдается

смещение В-катионов, расположенных в перовскитном блоке на границе интерфейса, из центра занимаемых позиций в сторону центра перовскитного блока, что обусловлено электростатическим отталкиванием вследствие небольшого расстояния А0-В1. (Рис. 70, 72).

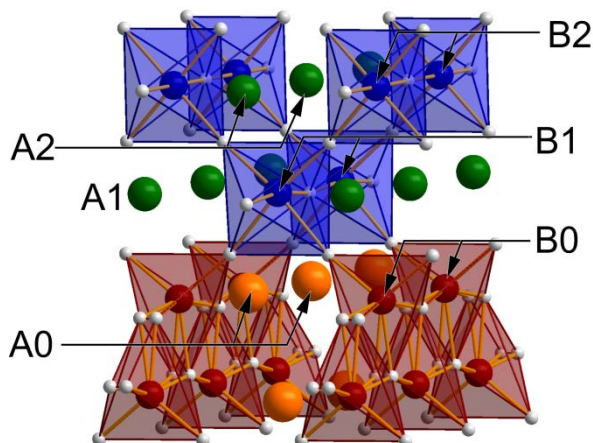


Рис. 72. Структура анион-дефицитного интерфейса в соединениях $A_nB_nO_{3n-2}$.

Табл. 30. Длины связей Fe-O в интерфейсе со структурой КС при указанных температурах в структурах соединений с $n = 5$ (для $Pb_{2.85}Ba_{2.15}BiFe_4SnO_{13}$ данные приведены из [144], для остальных соединений из Разделов 4.2.1, 4.2.3.1.4, 4.2.3.2.1).

Состав	Т, К	Длины связей, Å	
$Pb_{2.9}Ba_{2.1}Fe_4TiO_{13}$	550	Fe0-O3	2×1.883
		Fe0-O4	1×2.005
		Fe0-O4	2×2.046
$Pb_2Ba_2BiFe_5O_{13}$	1000	Fe0-O3	2×1.916
		Fe0-O4	1×2.045
		Fe0-O4	2×2.047
$Pb_{2.85}Ba_{2.15}BiFe_4SnO_{13}$	550	Fe0-O3	2×1.884
		Fe0-O4	1×2.010
		Fe0-O4	2×2.055
$Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$	900	Fe0-O3	2×1.870
		Fe0-O4	1×2.010
		Fe0-O4	2×2.058

$\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$	300	FeScTi0-O3	2×1.878
		FeScTi0-O4	1×2.003
		FeScTi0-O4	2×2.066

Ещё одна структурная особенность, характерная для всех представителей данного гомологического ряда – это существование высокотемпературной и низкотемпературной модификаций и наличие структурного перехода между ними. Этот структурный переход характеризуется послойным упорядочением цепочек тригональных бипирамид: для низкотемпературной модификации ориентация цепочек внутри слоя сохраняется, а для высокотемпературной все цепочки разупорядочены. При этом ориентация цепочек задаётся незначительным смещением атома O4 вдоль оси *a* из частной позиции в общую. Данный структурный переход для соединений с нечётными *n* сопровождается трансформацией исходной ромбической структуры в моноклинную с образованием моноклинных доменов как показано на **Рис. 39**. Наиболее выраженным данный переход является для соединения $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$, так как среди всех аналогов с $n = 5$ для него наблюдается наибольшее значение угла моноклинности (90.78°), что приводит к наиболее заметным проявлениям на дифракционных экспериментах (**Рис. 33, 43**). В структуре соединения $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ в качестве В-катионов присутствуют только катионы Fe^{3+} , которые за счёт своего электронного строения легко «адаптируются» к искажениям координационного полиэдра. В то время как остальные изоструктурные ему соединения содержат катионы, склонные к образованию более правильного октаэдрического окружения (Sc^{3+} , Ti^{4+} , Sn^{4+}) и их координационные полиэдры менее подвержены каким-либо искажениям.

Одной из важнейших структурных особенностей гомологического ряда $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$ является зависимость симметрии структуры от параметра *n*, то есть от количества октаэдрических слоёв в перовскитном блоке структуры. Так для всех чётных *n* соединения данного ряда характеризуются ромбической симметрией с пространственными группами *Imma* для высокотемпературной модификации и *Pnma* – для низкотемпературной. Как было показано на примере PbBaFeCoO_5 , понижение симметрии при переходе к низкотемпературной модификации может протекать с сохранением *I*-центрированной ячейки, но с понижением симметрии до моноклинной, образованием моноклинных доменов с различной ориентацией, и появлением полос диффузного рассеяния на изображениях ЭД. В случае нечётных *n* высокотемпературная модификация также

характеризуется ромбической симметрией с пространственной группой $Ammm$, а низкотемпературная – моноклинной $A2/m$.

Все описанные представители гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$ проявляют антиферромагнитные свойства, при этом значения температур перехода в антиферромагнитное состояние (T_N) определяются составом перовскитного блока структуры. Так, T_N практически не зависит от n , что видно на примере соединений $Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$ ([131]), $Pb_2Ba_2BiFe_5O_{13}$ и $Pb_{1.5}Ba_{2.5}Bi_2Fe_6O_{16}$, для которых температуры Нееля T_N составили 625К, 623К и 632К, соответственно. Изменение температуры Нееля при переходе к другим гомологам, в первую очередь, обусловлено изменением состава. Так как состав и строение анион-дефицитного интерфейса одинаковы для всех Fe-содержащих фаз ряда $A_nB_nO_{3n-2}$, то данные изменения T_N обусловлены изменением катионного состава перовскитного блока структуры. Среди членов гомологического ряда с $n = 5$ замещения в подрешётке катионов Fe^{3+} на немагнитные катионы, такие как Ti^{4+} , Sn^{4+} [144], Sc^{3+} , приводят к значительному снижению T_N (407К, 368К, 350К (данные нейтронной порошковой дифракции), соответственно). В случае $Pb_{2.4}Ba_{2.6}Fe_2Sc_2TiO_{13}$ магнитные интерфейсы разделены между собой полностью немагнитными перовскитными блоками, что приводит к температуре перехода в антиферромагнитное состояние с $T_N = 45К$. Однако при этом нельзя не учитывать явление магнитных фрустраций (см. ниже). Следует отметить, что в случае $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$ магнитные свойства являются косвенным подтверждением распределения В-катионов. Значение T_N , близкое к аналогу ($Pb_{2.9}Ba_{2.1}Fe_4TiO_{13}$), хорошо согласуется с выбором катионного распределения в В-подрешётке в рамках модели I (**Раздел 4.2.3.1.4.2**). Если бы центральный перовскитный слой был занят исключительно немагнитными катионами Sc^{3+} , то это привело бы к резкому снижению температуры перехода в упорядоченное состояние. При переходе к Ti-содержащим гомологам с $n = 5$ ($Pb_{2.9}Ba_{2.1}Fe_4TiO_{13}$) и $n = 6$ ($Pb_{3.8}Bi_{0.2}Fe_{4.2}Ti_{1.8}O_{16}$) по данным нейтронной дифракции были установлены значения T_N 407К и 343К, соответственно. Различие между ними связано с тем, что перовскитный блок в случае $n = 6$ гомолога в большей степени разбавлен немагнитными катионами. Таким образом, можно сделать вывод, что магнитные свойства в первую очередь определяются составом перовскитного блока и практически не зависят от его толщины. Это хорошо согласуется с магнитной структурой, предложенной для $Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$ [131], из которой следует, что в рамках перовскитного блока наблюдается антиферромагнитное упорядочение G-типа, то есть каждый магнитный момент окружён шестью моментами с противоположной ориентацией спина, с углом обмена Fe-O-Fe близким к 180° . При этом в рамках анион-дефицитного интерфейса наблюдается два типа

обменных взаимодействий: сильный антиферромагнитный обмен Fe-O-Fe для катионов железа в тригональных бипирамидах, связанных через общие вершины, и слабый (примерно в 10 раз слабее) ферромагнитный 90° Fe-O-Fe для полиэдров, связанных через общие рёбра (Рис. 73). Это приводит к образованию фрустрированной магнитной решётки в рамках анион-дефицитного интерфейса. [131]

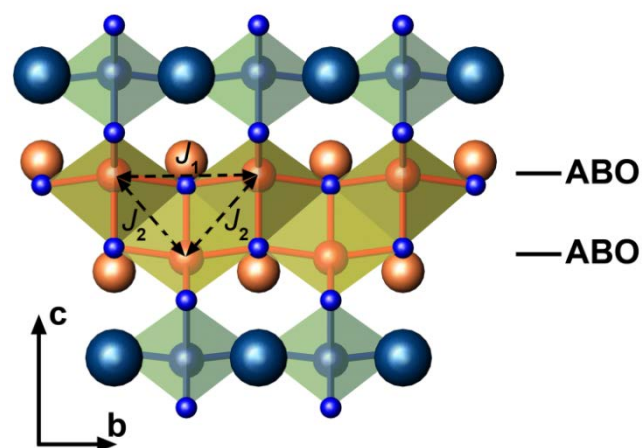


Рис. 73. Обменные взаимодействия в структурах $A_nB_nO_{3n-2}$ на примере $Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$, антиферромагнитный обмен $J_1 \approx 90K$ и ферромагнитный $-J_2 \approx -8K$. [131]

6. Выводы.

1. Обнаружено существование нового гомологического ряда с общей формулой $A_nB_nO_{3n-2}$, структуры соединений которого представляют собой чередование перовскитных блоков определённой толщины, разделённых интерфейсами, образованными плоскостями кристаллографического сдвига $(\bar{1}01)_p \frac{1}{2} [110]_p$. Сформулированы основные закономерности образования данных соединений.

2. В рамках исследования нового гомологического ряда впервые синтезированы следующие соединения с $n = 4$: $PbBaFeCoO_5$; $n = 5$: $Pb_2Ba_2BiFe_5O_{13}$, $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$, $Pb_{2.0}Ba_{2.1}Fe_4TiO_{13}$, $Pb_{2.4}Ba_{2.6}Fe_2Sc_2TiO_{13}$; и $n = 6$: $Pb_{1.5}Ba_{2.5}Bi_2Fe_6O_{16}$, $Pb_{3.8}Bi_{0.2}Ba_2Fe_{4.2}Ti_{1.8}O_{16}$; оптимизированы условия их получения, определены кристаллические структуры, для соединения $PbBaFeCoO_5$ предложена структурная модель.

3. Для соединений гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$ установлено существование двух структурных модификаций. Переход между ними является фазовым переходом II рода, обусловленным изменением ориентации цепочек тригональных бипирамид.

4. Установлена зависимость симметрии структур соединений ряда $A_nB_nO_{3n-2}$ от значения индекса n . Для чётных n высокотемпературная модификация соединения характеризуется пространственной группой $Imma$, низкотемпературная – $Pnma$. Для нечётных n высокотемпературная – $Ammm$, низкотемпературная – $A2/m$.

5. Установлено, что все известные соединения ряда $A_nB_nO_{3n-2}$ являются антиферромагнетиками, при этом температура перехода в антиферромагнитное состояние T_N практически не зависит от n , а также показано, что значение T_N , в основном, определяется составом перовскитного блока структуры.

7. Список литературы.

1. Mitchell R.H. Perovskites : modern and ancient. *Almaz Press Inc*. **2002**.
2. Уэллс. Структурная неорганическая химия, т.2. Москва: "Мир". **1987**.
3. Gil de Muro I., Insausti M., Lezama L., Rojo T. Morphological and magnetic study of CaMnO_{3-x} oxides obtained from different routes // *J. Solid State Chem.* **2005**. V.178. P.928–936.
4. Burns P., Hawthorne F.C., Hofmeister A.M., Moret S.L. A structural phase-transition in $\text{K}(\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{F}_3$ perovskite // *Phys. Chem. Miner.* **1996**. V.23. P.141–150.
5. Buttner R.H., Maslen E.N., Spadaccini N. Structure, electron density and thermal motion of KCuF_3 // *Acta Crystallogr. B.* **1990**. V.46. P.131–138.
6. Thornton G., Tofield B.C., Hewat A.W. A neutron diffraction study of LaCoO_3 in the temperature range $4.2 < T < 1248 \text{ K}$ // *J. Solid State Chem.* **1986**. V.61. P.301–307.
7. Schmidbauer M., Kwasniewski A., Schwarzkopf J. High-precision absolute lattice parameter determination of SrTiO_3 , DyScO_3 and NdGaO_3 single crystals // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 2012. V.68. P.8–14.
8. Xiao C.J., Jin C.Q., Wang X.H. Crystal structure of dense nanocrystalline BaTiO_3 ceramics // *Mater. Chem. Phys.* **2008**. V.111. P.209–212.
9. Sosnowska I., Przeniosło R., Fisher P., Murashov V.A. Neutron diffraction studies of the crystal and magnetic structures of BiFeO_3 and $\text{Bi}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{FeO}_3$ // *J. Magn. Magn. Mater.* **1996**. V.160. P.384–385.
10. Dann S.E., Currie D.B., Weller M.T. The Effect of oxygen stoichiometry on phase relations and structure in the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq \delta \leq 0.5$) // *J. Solid State Chem.* **1994**. V.109. P.134–144.
11. Chamberland B.L. Crystal structure of the 6H BaCrO_3 polytype // *J. Solid State Chem.* **1983**. V.48. P.318–322.
12. Meyer G., Hoppe R. Über Oxoniobate(V): Die kristallstruktur von CsNbO_3 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**. V.436. P.75–86.
13. Jona F., Shirane G., Mazzi F., Pepinsky R. X-Ray and neutron diffraction study of antiferroelectric lead zirconate, PbZrO_3 // *Phys. Rev.* **1957**. V.105. P.849–856.
14. Goodenough J.B., Wold A., Arnott R.J., Menyuk N. Relationship between crystal symmetry and magnetic properties of ionic compounds containing Mn^{3+} // *Phys. Rev.* **1961**. V.124. P.373–384.
15. Hayashi N., Yamamoto T., Kageyama H., Nishi M., Watanabe Y., Kawakami T., Matsushita Y., Fujimori A., Takano M. BaFeO_3 : A Ferromagnetic Iron Oxide // *Angew. Chemie.* **2011**. V.50. P.12547–12550.
16. Goodenough J.B., Longo J.M., Kafalas J.A. Band antiferromagnetism and the new perovskite CaCrO_3 // *Mater. Res. Bull.* **1968**. V.3. P.471–481.
17. Matsushita Y., Oyama Y., Hasegawa M., Takei H. Growth and structural refinement of orthorhombic SrCuO_2 crystals // *J. Solid State Chem.* **1995**. V.114. P.289–293.

18. Podlesnyak A., Mirmelstein A., Bobrovskii V., Voronin V., Karkin A., Zhdakhin I., Goshchitskii B., Midberg E., Zubkov V., D'yachkova T., Khlybov E., Genoud J.-Y., Rosenkranz S., Fauth F., Henggeler W., Furrer A. New elaboration technique, structure and physical properties of infinite-layer $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ (Ln = Nd, Pr) // *Phys. C*. **1996**. V.258. P.159–168.
19. Lee K.-W., Pickett W.E. LaNiO_2 : Ni^{1+} is not Cu^{2+} // *Phys. Rev. B*. **2004**. V.70. 165109.
20. Tsujimoto Y., Tassel C., Nayashi N., Watanabe T., Kageyama H., Yoshimura K., Takano M., Ceretti M., Ritter C., Paulus W. Infinite-layer iron oxide with a square-planar coordination // *Nature*. **2007**. V.450. P.1062–1065.
21. Sayagués M.J., Vallet-Regí M., Caneiro A., Gonzáles-Calbet J.M. Microstructural characterization of the LaNiO_{3-y} system // *J. Solid State Chem*. **1994**. V.110. P.295–304.
22. Ramesh S., Manoharan S.S., Hegde M.S. Synthesis and structure of oxygen-deficient $\text{La}_2\text{NiCoO}_5$ and $\text{LaSrCo}_2\text{O}_5$ phases // *J. Mater. Chem*. **1995**. V.5. P.1053-1057.
23. Gonzáles-Calbet J.M., Sayagués M.J., Vallet-Regí M. An electron diffraction study of new phases in the LaNiO_{3-x} system // *Solid State Ionics*. **1989**. V.32–33. P.721–726.
24. Takamatsu T., Kato M., Noji T., Koike Y. Low-temperature synthesis of the infinite-layer compound LaNiO_2 using CaH_2 as reductant // *Phys. C*. **2010**. V.470. P.S764–S765.
25. Falcón H., Goeta A.E., Punte G., Carbonio R.E. Crystal structure refinement and stability of $\text{LaFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ solid solutions // *J. Solid State Chem*. **1997**. V.133. P.379–385.
26. Moriga T., Usaka O., Nakabayashi I., Kinouchi T., Kikkawa S., Kanamaru F. Characterization of oxygen-deficient phases appearing in reduction of the perovskite-type LaNiO_3 to $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ // *Solid State Ionics*. **1995**. V.79. P.252–255.
27. Alonso J.A., Martínez-Lope M.J., García-Muñoz J.L., Fernández-Díaz M.T. A structural and magnetic study of the defect perovskite from high-resolution neutron diffraction data // *J. Phys. Condens. Matter*. **1997**. V.9. P.6417–6426.
28. Moriga T., Kikkawa S., Takahashi M., Kanamaru F., Nakabayashi I. XAFS Study on reduction process of pauli-paramagnetic LaNiO_3 to antiferromagnetic $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ // *Jpn. J. Appl. Phys*. **1993**. V.32. P.764.
29. Manthiram A., Tang J.P., Manivannan V. Factors influencing the stabilization of Ni^{+} in perovskite-related oxides // *J. Solid State Chem*. **1999**. V.148. P.499–507.
30. Moriga T., Hayashi M., Sakamoto T., Orihara M., Nakabayashi I. Reduction processes of rare-earth nickelate perovskites LnNiO_3 (Ln = La, Pr, Nd) // *Solid State Ionics*. **2002**. V.154–155. P.251–255.
31. Colville A.A., Geller S. The crystal structure of brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ // *Acta Cryst. B*. **1971**. V.27. P.2311–2315.
32. Grenier J.-C., Darriet J., Pouchard M., Hagenmuller P. Mise en évidence d'une nouvelle famille de phases de type perovskite lacunaire ordonnée de formule $\text{A}_3\text{M}_3\text{O}_8$ ($\text{AMO}_{2.67}$) // *Mater. Res. Bull*. **1976**. V.11. P.1219–1225.
33. Goodenough J.B., Ruiz-Diaz J.E., Zhen Y.S. Oxide-ion conduction in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{MO}_8$ (M = Ce, Hf, or Zr) // *Solid State Ionics*. **1990**. V.44. P.21–31.

34. González-Calbet J.M., Vallet-Regí M. A new perovskite-type compound: $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ // *J. Solid State Chem.* **1987**. V.68. P.266–272.
35. Bando Y., Yamamura H., Sekikawa Y. An electron microscopic study of a perovskite-type compound $\text{Ca}_4\text{YFe}_5\text{O}_{13}$ // *J. Less-Common Met.* **1980**. V.70. P.281–284.
36. Colville A.A. The crystal structure of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and its relation to the nuclear electric field gradient at the iron sites // *Acta Cryst. B.* **1970**. V.26. P.1469–1473.
37. Harder M., Müller-Buschbaum H. Darstellung und untersuchung von $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -einkristallen ein beitrag zur kristallchemie von $\text{M}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -verbindungen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**. V.464. P.169–175.
38. Gregory D.H., Weller M.T. Phases in the system $\text{Ba}_2\text{M}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$, M = In, Sc: structure and oxygen stoichiometry // *J. Solid State Chem.* **1993**. V.107. P.134–148.
39. Berastegui P., Hull S., García-García F.J., Eriksson S.-G. The crystal structures, microstructure and ionic conductivity of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and $\text{Ba}(\text{In}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_{3-x/2}$ // *J. Solid State Chem.* **2002**. V.164. P.119–130.
40. Istomin S.Y., Tyablikov O.A., Kazakov S.M., Antipov E.V., Kurbakov A.I., Tsirlin A.A., Hollmann N., Chin Y.Y., Lin H.-J., Chen C.T., Tanaka A., Tjeng L.H., Hu Z. An unusual high-spin ground state of Co^{3+} in octahedral coordination in brownmillerite-type cobalt oxide // *Dalt. Trans.* **2015**. V.44. P.10708–10713.
41. Istomin S.Y., Abdyusheva S.V., Svensson G., Antipov E.V. Synthesis, crystal and magnetic structure of a novel brownmillerite-type compound $\text{Ca}_2\text{Co}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_5$ // *J. Solid State Chem.* **2004**. V.177. P.4251–4257.
42. Krüger H., Kahlenberg V. Incommensurately modulated ordering of tetrahedral chains in $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ at elevated temperatures // *Acta Cryst. B.* **2005**. V.61. P.656–662.
43. Lambert S., Leligny H., Grebille D., Pelloquin D., Raveau B. Modulated distribution of differently ordered tetrahedral chains in the brownmillerite structure // *Chem. Mater.* **2002**. V.14. P.1818–1826.
44. Poepelmeier K.R., Leonowicz M.E., Scanlon J.C., Longo J.M., Yelon W.B. Structure determination of CaMnO_3 and $\text{CaMnO}_{2.5}$ by X-ray and neutron methods // *J. Solid State Chem.* **1982**. V.45. P.71–79.
45. Mori T., Inoue K., Kamegashira N., Yamaguchi Y., Ohoyama K. Neutron diffraction study of $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ // *J. Alloys Comp.* **2000**. V.296. P.92–97.
46. Caignaert V., Nguyen N., Hervieu M., Raveau B. $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$, an oxygen-defect perovskite with Mn(III) in square pyramidal coordination // *Mater. Res. Bull.* **1985**. V.20. P.479–484.
47. Khasanova N.R., Izumi F., Hiroi Z., Takano M., Huang Q., Santoro A. Redetermination of the structure of $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ by neutron powder diffraction // *Acta Cryst. C.* **1996**. V.52. P.2381–2384.
48. Reller A., Thomas J.M., Jefferson D.A., Uppal M.K. Superstructures formed by the ordering of vacancies in a selective oxidation catalyst: grossly defective CaMnO_3 // *Proc. R. Soc. Lond. A.* **1984**. V.394. P.223–241.
49. Poepelmeier K.R., Leonowicz M.E., Longo J.M. $\text{CaMnO}_{2.5}$ and $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$: New oxygen-defect perovskite-type oxides // *J. Solid State Chem.* **1982**. V.44. P.89–98.

50. Rao C.N.R., Gopalakrishnan J., Vidyasagar K. Superstructures, ordered defects and nonstoichiometry in metal oxides of perovskite and related structures // *Indian J. Chem. A.* **1984.** V.23. P.265–284.
51. Reller A., Jefferson D.A., Thomas J.M., Beyerlein R.A., Poeppelmeier K.R. Three new ordering schemes for oxygen vacancies in CaMnO_{3-x} superlattices based on square-pyramidal Coordination of Mn^{3+} // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982.** V.15. P.1378–1380.
52. Reller A., Jefferson D.A., Thomas J.M., Uppal M.K. Oxygen vacancy ordering in a selective oxidation catalyst: $\text{CaMnO}_{2.8}$ // *J. Phys. Chem.* **1983.** V.87. P.913–914.
53. Tofield B.C., Greaves C., Fender B.E.F. The $\text{SrFeO}_{2.5}$ – $\text{SrFeO}_{3.0}$ system. Evidence of a new phase $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ ($\text{SrFeO}_{2.75}$) // *Mater. Res. Bull.* **1975.** V.10. P.737–745.
54. Hodges J.P., Short S., Jorgensen J.D., Xiong X., Dabrowski B., Mini S.M., Kimball C.W. Evolution of oxygen-vacancy ordered crystal structures in the perovskite series $\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n = 2, 4, 8,$ and ∞), and the relationship to electronic and magnetic properties // *J. Solid State Chem.* **2000.** V.151. P.190–209.
55. Schmidt M., Hofmann M., Campbell S.J. Magnetic structure of strontium ferrite $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ // *J. Phys. Cond. Matter.* **2003.** V.15. P.8691–8701.
56. MacChesney J.B., Sherwood R.C., Potter J.F. Electric and magnetic properties of the strontium ferrates // *J. Chem. Phys.* **1965.** V.43. P.1907–1913.
57. Takeda T., Yamaguchi Y., Watanabe H. Magnetic structure of SrFeO_3 // *J. Phys. Soc. Japan.* **1972.** V.33. P.967–969.
58. Reehuis M., Ulrich C., Maljuk A., Niedermayer Ch., Ouladdiaf B., Hoser A., Hofmann T., Keimer B. Neutron diffraction study of spin and charge ordering in $\text{SrFeO}_{3.8}$ // *Phys. Rev. B.* **2012.** V.85. P.184109.
59. Greaves C., Jacobson A.J., Tofield B.C., Fender B.E.F. A powder neutron diffraction investigation of the nuclear and magnetic structure of $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ // *Acta Cryst. B.* **1975.** V.31. P.641–646.
60. Schmidt M., Campbell S.J. Crystal and magnetic structures of $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ at elevated temperature // *J. Solid State Chem.* **2001.** V.156. P.292–304.
61. Friedman Z., Shaked H., Shtrikman S. Neutron diffraction study of dicalcium ferrite // *Phys. Lett. A.* **1967.** V.25. P.9–10.
62. Magnéli A. The crystal structures of Mo_9O_{26} (β' -molybdenum oxide) and Mo_8O_{23} (β -molybdenum oxide) // *Acta Chem. Scand.* 1948. V.2. P.501–517.
63. Anderson J.S., Hyde B.G. On the possible role of dislocations in generating ordered and disordered shear structures // *Solid State Commun.* **1967.** V.28. P.1393–1408.
64. Anderson J.S., Tilley R.J.D. Crystallographic shear in oxygen-deficient rutile: An electron microscope study // *J. Solid State Chem.* **1970.** V.23. P.472–482.
65. Gibb R.M., Anderson J.S. The system TiO_2 – Cr_2O_3 : electron microscopy of solid solutions and crystallographic shear structures // *J. Solid State Chem.* **1972.** V.4. P.379–390.
66. Gibb R.M., Anderson J.S. Electron microscopy of solid solutions and crystallographic

- shear structures. II. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ and $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ systems // *J. Solid State Chem.* 1972. V.5. P.212–225.
67. Andersson S., Wadsley A.D. Crystallographic shear and diffusion paths in certain higher oxides of niobium, tungsten, molybdenum and titanium // *Nature.* 1966. V.211. P.581–583.
 68. Gadó P. X-ray powder diffraction study of the $\text{WO}_3 \rightleftharpoons \text{W}_{20}\text{O}_{58}$ shear transformation // *Acta Phys. Hung.* 1965. V.18. P.111–117.
 69. Bursill L.A., Hyde B.G. Crystallographic shear in the higher titanium oxides: Structure, texture, mechanisms and thermodynamics // *Prog. Solid State Chem.* 1972. V.7. P.177–253.
 70. Van Landuyt J. Shear structures and crystallographic shear propagation // *J. Phys. Colloq.* 1974. V.35. P.C7-53–C7-63.
 71. Абакумов А.М., Антипов Е.В., Ковба Л.М., Копнин Е.М., Путилин С.Н., Шпанченко Р.В. Сложные оксиды со структурами когерентного срастания // *Успехи химии.* 1995. V.64. P.769–780.
 72. Ganguly P., Rao C.N.R. Crystal chemistry and magnetic properties of layered metal oxides possessing the K_2NiF_4 or related structures // *J. Solid State Chem.* 1984. V.53. P.193–216.
 73. Bringley J.F., Trail S.S., Scott B.A. An ionic model of the crystal chemistry in the superconducting copper oxides of stoichiometry $(\text{RE})_2\text{CuO}_4$ // *J. Solid State Chem.* 1990. V.86. P.310–322.
 74. Yeh S.K., Wu S.Y., Lee C.S., Wang Y. Electron-density distribution in a crystal of potassium tetrafluoronickelate, K_2NiF_4 // *Acta Cryst. B.* 1993. V.49. P.806–811.
 75. Müller-Buschbaum von Hk., Wollschläger W. Über ternäre Oxocuprate. VII. Zur Kristallstruktur von Nd_2CuO_4 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1975. V.414. P.76–80.
 76. Kwei G.H., Von Dreele R.B., Cheong S-W., Fisk Z., Thompson J.D. Structure of T^* -phase superconductors: anomalous x-ray-diffraction study of cation ordering in $\text{La}_{0.9}\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ // *Phys. Rev. B.* 1990. V.41. P.1889–1893.
 77. Dubois B., Dhahenne G., d'Yvoire F., Revcolevschi A. Crystallography of the Directionally Solidified $\text{NiO-Gd}_2\text{O}_3$ Eutectic // *J. Am. Ceram. Soc.* 1986. V.69. P.C-6–C-8.
 78. Bringley J.F., Trail S.S., Scott B.A. The influence of oxygen activity on T , T' , and T^* phase stabilities in $(\text{La,RE})_2\text{CuO}_4$ systems // *J. Solid State Chem.* 1990. V.88. P.590–593.
 79. Beznosikov B. V., Aleksandrov K.S. Perovskite-like crystals of the Ruddlesden-Popper series // *Crystallogr. Reports.* 2000. V.45. P.792–798.
 80. Gong W., Xue J.S., Greedan J.E. Single crystals of new Ruddlesden-Popper phases $(\text{SrLa})_3\text{V}_2\text{O}_7$ and $\text{Sr}_4\text{V}_3\text{O}_{9.7}$: Preparation, crystal structure, and electrical resistivity // *J. Solid State Chem.* 1991. V.91. P.180–185.
 81. Chen B.H., Eichhorn B.W., Fanwick P.E. Synthesis and structure of $\text{Ba}_6\text{Hf}_5\text{S}_{16}$ and $\text{Ba}_5\text{Hf}_4\text{S}_{13}$: the $n = 5$ and 4 members of the $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ Ruddlesden-Popper phases // *Inorg. Chem.* 1992. V.31. P.1788–1791.

82. Dann S.E., Weller M.T. Structure and oxygen stoichiometry in $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-y}$ ($0.94 \leq y \leq 1.22$) // *J. Solid State Chem.* **1995**. V.115. P.499–507.
83. Nguyen N., Choynet J., Raveau B. Intercroissances des structures de type perovskite et SrO deficitaires en oxygene : Les oxydes $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{6-x/2}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) // *Mater. Res. Bull.* **1982**. V.17. P.567–573.
84. Itoh M., Shikano M., Kawaji H., Nakamura T. Structural aspects on the variations of electric and magnetic properties of the layered compound system $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1-\delta}$ ($n = 1, 2, 3, \infty$) // *Solid State Commun.* **1991**. V.80. P.545–548.
85. Attfield M.P., Battle P.D., Bollen S.K., Kim S.H., Powell A.V., Workman M. Structural and electrical studies of mixed copper/ruthenium oxides and related compounds of zinc and antimony // *J. Solid State Chem.* **1992**. V.96. P.344–359.
86. Sarjeant G.M., Greenwood K., Poepelmeier K.R., Zhang H., Salvador P.A., Mason T.O., Marks L.D. Synthesis and structure of $\text{LaSr}_2\text{CuTiO}_{6.5}$: a new oxygen-deficient Ruddlesden-Popper phase // *Chem. Mater.* **1996**. V.8. P.2792–2798.
87. Jacobson A.J., Johnson J.W., Lewandowski J.T. Interlayer chemistry between thick transition-metal oxide layers: synthesis and intercalation reactions of $\text{K}[\text{Ca}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}]$ ($3 \leq n \leq 7$) // *Inorg. Chem.* **1985**. V.24. P.3727–3729.
88. Sato M., Abo J., Jin T. Structure examination of $\text{NaLaNb}_2\text{O}_7$ synthesized by soft chemistry // *Solid State Ionics.* **1992**. V.57. P.285–293.
89. Subramanian M.A., Gopalakrishnan J., Sleight A.W. New layered perovskites: ABiNb_2O_7 and $\text{APb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{Rb}$ or Cs) // *Mater. Res. Bull.* **1988**. V.23. P.837–842.
90. Chiba K., Ishizawa N., Nagai Y., Oishi S. Structure of layered perovskite-type $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ single crystals // *Solid State Ionics.* **1998**. V.108. P.179–183.
91. Chiba K., Ishizawa N., Oishi S. A Ruddlesden–Popper-type layered perovskite, $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ // *Acta Crystallogr. C.* **1999**. V.55. P.1041–1044.
92. Toda K., Ternishi T., Ye Z.-G., Sato M., Hinatsu Y. Structural chemistry of new ion-exchangeable tantalates with layered perovskite structure: new Dion-Jacobson phase $\text{MCA}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{alkali metal}$) and Ruddlesden-Popper phase $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ // *Mater. Res. Bull.* **1999**. V.34. P.971–982.
93. Gopalakrishnan J., Uma S., Vasanthacharya N.Y., Subbanna G.N. Slicing the perovskite structure into layers: synthesis of novel three-dimensional and layered perovskite oxides, $\text{ALaSrNb}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}_9$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Cs}$) // *J. Am. Chem. Soc.* **1995**. V.117. P.2353–2354.
94. Uma S., Gopalakrishnan J. Synthesis of anion-deficient layered perovskites, $\text{ACa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{10-x}$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$), exhibiting ion-exchange and intercalation. evidence for the formation of layered brownmillerites, $\text{ACa}_2\text{Nb}_2\text{AlO}_9$ ($\text{A} = \text{Cs}, \text{H}$) // *Chem. Mater.* **1994**. V.6. P.907–912.
95. Lee J.Y., Swinnea J.S., Steinfink H., Reiff W.M., Pei S., Jorgensen J.D. The Crystal chemistry and physical properties of the triple layer perovskite intergrowths $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ and $\text{LaSr}_3(\text{Fe}_{3-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10-\delta}$ // *J. Solid State Chem.* **1993**. V.103. P.1–15.
96. Byeon S., Kim H., Yoon J.-J., Dong Y., Yun H., Inaguma Y., Itoh M. Transformation of the defective layered structure into the three-dimensional perovskite structure under high pressure // *Chem. Mater.* **1998**. V.10. P.2317–2319.

97. Ishizawa N., Marumo F., Kawamura T., Kimura M. Compounds with perovskite-type slabs. II. The crystal structure of $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ // *Acta Cryst. B.* **1976.** V.32. P.2564–2566.
98. Levin I., Bendersky L.A. Symmetry classification of the layered perovskite-derived $\text{A}_n\text{B}_n\text{X}_{3n+2}$ structures // *Acta Cryst. B.* **1999.** V.55. P.853–866.
99. Glazer A.M. The classification of tilted octahedra in perovskites // *Acta Cryst. B.* **1972.** V.28. P.3384–3392.
100. Portier R., Carpy A., Fayard M., Galy J. Perovskite-like compounds ABO_{3+x} ($0.44 \leq x < 0.5$). Electron microscopy survey on the $(\text{NaCa})_n\text{Nb}_n\text{O}_{3n+2}$ ($4 < n \leq 4.5$) homologous series // *Phys. Stat. Sol.* **1975.** V.30. P.683–697.
101. Boher P., Garnier P., Gavarrì J.R., Hewat A.W. Monoxyde quadratique $\text{PbO}\alpha(\text{I})$: description de la transition structurale ferroélastique // *J. Solid State Chem.* **1985.** V.57. P. 343–350.
102. Rae A.D., Thompson J.G., Withers R.L. Structure refinement of commensurately modulated bismuth tungstate, Bi_2WO_6 // *Acta Crystallogr. B.* **1991.** V.47. P.870–881.
103. Ismunandar, Kennedy B.J., Gunawan, Marsongkohadi. Structure of $\text{ABi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (A = Sr, Ba): Refinement of powder neutron diffraction data // *J. Solid State Chem.* **1996.** V.126. P.135–141.
104. Dorrian J.F., Newnham R.E., Smith D.K., Kay M.I. Crystal structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // *Ferroelectrics.* **1972.** V.3. P.17–27.
105. Mahesh kumar M., Srinivas A., Kumar G.S., Suryanarayana S.V. Synthesis and physical properties of $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{MnO}_{15}$ // *Solid State Commun.* **1997.** V.104. P.741–746.
106. Aurivillius B., Fang P.H. Ferroelectricity in the compound $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ // *Phys. Rev.* **1962.** V.126. P.893–896.
107. R.D.Shannon, C.T.Prewitt. Effective ionic radii in oxides and fluorides // *Acta Cryst. B.* **1969.** V.25. P.925–946.
108. Kikuchi T., Watanabe A., Uchida K. A family of mixed-layer type bismuth compounds // *Mater. Res. Bull.* **1977.** V.12. P.299–304.
109. Snedden A., Charkin D.O., Dolgikh V.A., Lightfoot P. Crystal structure of the “mixed-layer” Aurivillius phase $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ // *J. Solid State Chem.* **2005.** V.178. P.180–184.
110. Mercurio D., Troliard G., Hansen T., Mercurio J.P. Crystal structure of the ferroelectric mixed Aurivillius phase $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ // *Int. J. Inorg. Mater.* **2000.** V.2. P.397–406.
111. Joubert O., Ganne M., Vannier R.N., Mairesse G. Solid phase synthesis and characterization of new BIMEVOX series: $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-x}$ (M = Cr^{III} , Fe^{III}) // *Solid State Ionics.* **1996.** V.83. P.199–207.
112. Nadir S., Steinfink H. Structural and physical properties of the solid solution series $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{11-1.5x}$ // *J. Solid State Chem.* **1999.** V.143. P.9–15.
113. Abraham F., Debreuille-Gresse M.F., Mairesse G., Nowogrocki G. Phase transitions and ionic conductivity in $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ an oxide with a layered structure // *Solid State Ionics.* **1988.** V.28–30. P.529–532.
114. Sorokina S., Enjalbert R., Baules P., Castro A., Galy J. Continuous structural evolution of

- (Bi₂O₂)₂V_{2y}O_{4y+2} (1 ≤ y ≤ 4) Aurivillius phases in the Bi₂O₃-VO₂ system // *J. Solid State Chem.* **1996**. V.125. P.54–62.
115. Kendall K., Thomas J., Zurloye H. Oxygen ion conductivity in a new class of layered bismuth oxides // *Solid State Ionics.* **1994**. V.70–71. P.221–224.
 116. Millán P., Castro A. Thallium substitution in the bismuth-oxygen layer of aurivillius phases // *Mater. Res. Bull.* **1999**. V.34. P.25–34.
 117. Yu W., Kim Y.I., Ha D.H., Lee J.H., Park Y.K., Seong S., Hur N.H. A new manganese oxide with the Aurivillius structure: Bi₂Sr₂Nb₂MnO_{12-δ} // *Solid State Commun.* **1999**. V.111. P.705–709.
 118. Thomas J., Kendall K., Zurloye H. Oxygen ion conductivity in BaBi₄Ti₃MO_{14.5} (M = Sc, In and Ga) // *Solid State Ionics.* **1994**. V.70–71. P.225–228.
 119. Putilin S.N., Antipov E.V., Chmaissem O., Marezio M. Superconductivity at 94 K in HgBa₂CuO_{4+δ} // *Nature.* **1993**. V.362. P.226–228.
 120. Antipov E.V., Putilin S.N., Kopnin E.M., Capponi J.J., Chailout C., Loureiro S.M., Marezio M., Santoro A. Mercury-based copper mixed-oxide superconductors // *Phys. C.* **1994**. V.235–240, P.21–24.
 121. Shimakawa Y., Kubo Y., Manako T., Nakabayashi Y., Igarashi H. Rietveld analysis of Tl₂Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n} (n = 1, 2 and 3) by powder X-ray diffraction // *Phys. C.* **1988**. V.156. P.97–102.
 122. Benschop F.J.M., Helmholdt R.B., Maaskant W.J.A. Crystal structures and structural modulations of Pb₂SrLaCu₂O_{6+δ} (δ ≈ 0, δ ≈ 1.5) by neutron powder diffraction and HREM // *Phys. C.* **1994**. V.227. P.129–142.
 123. Bougerol C., Gorius M., Grey I. PbMnO_{2.75} – a high-pressure phase having a new type of crystallographic shear structure derived from perovskite // *J. Solid State Chem.* **2002**. V.169. P.131–138.
 124. Hadermann J., Abakumov A.M., Perkisas T., D'Hondt H., Tan H., Verbeeck J., Filonenko V.P., Antipov E.V., Van Tendeloo G. New perovskite-based manganite Pb₂Mn₂O₅ // *J. Solid State Chem.* **2010**. V.183. P.2190–2195.
 125. Berger V.W., Pawlek F. Kristallographische und Magnetische Untersuchungen im System Bleioxyd (PbO)-Eisenoxyd (Fe₂O₃) // *Arch. Eisenhutt.* **1957**. V.28. P.101–108.
 126. Grenier J.-C., Pouchard M., Hagenmuller P. Caractérisation physique du ferrite de plomb Pb₂Fe₂O₅ // *Revue de Chimie Minérale.* **1977**. V.14. P.515–522.
 127. Abakumov A.M., Hadermann J., Bals S., Nikolaev I.V., Antipov E.V., Van Tendeloo G. Crystallographic shear structures as a route to anion-deficient perovskites // *Angew. Chemie. Int. Ed.* **2006**. V.45. P.6697–6700.
 128. Abakumov A.M., Hadermann J., Antipov E.V., Van Tendeloo G. Chemistry and structure of anion-deficient perovskites with translational interfaces // *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**. V.91. P.1807–1813.
 129. Hadermann J., Abakumov A.M., Nikolaev I.V., Antipov E.V., Van Tendeloo G. Local structure of perovskite-based “Pb₂Fe₂O₅” // *Solid State Sci.* **2008**. V.10. P.382–389.

130. Batuk D., Hadermann J., Abakumov A.M., Vranken T., Hardy A., Van Bael M., Van Tendeloo G. Layered perovskite-like $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ structure as a parent matrix for the nucleation and growth of crystallographic shear planes // *Inorg. Chem.* **2011**. V.50. P.4978–4986.
131. Nikolaev I. V., D'Hondt H., Abakumov A.M., Hadermann J., Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Sheptyakov D.V., Pomyakushin V.Yu., Pokholok K.V., Filimonov D.S., Van Tendeloo G. Crystal structure, phase transition, and magnetic ordering in perovskitelike $\text{Pb}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ // *Phys. Rev. B.* **2008**. V.78. P.24426.
132. Raynova-Schwarten V., Massa W., Babel D. A new lead strontium ferrate (III): the crystal structure of the phase $\text{Pb}_4\text{Sr}_2\text{Fe}_6\text{O}_{15}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**. V.623. P.1048–1054.
133. Tseggai M. Synthesis, nuclear structure, and magnetic properties of some perovskite oxides // *Acta Universitatis Upsaliensis. Digital Comprehensive summaries of Uppsala dissertations from faculty of science and technology* 24, **2005**.
134. Kakihana M., Tada M., Shiro M., Petrykin V., Osada M., Nakamura Y. Structure and stability of water soluble $(\text{NH}_4)_8[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4(\text{O}_2)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg. Chem.* **2001**. V.40. P.891–894.
135. Tada M., Tomita K., Petrykin V., Kakihana M. Preparation and characterization of citratoperoxotitanate barium compound for BaTiO_3 synthesis // *Solid State Ionics.* **2002**. V.151. P.293–297.
136. STOE WinXPOW: 3.2.2.0. Darmstadt, Germany: STOE & Cie GmbH, 2009.
137. PDF-2. Nweton Square, USA: International Center for Diffraction Data, 1998.
138. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: general features // *Z. Kristallogr.* **2014**. V.229. P.345–352.
139. Bruggeman, S.A., Artzybashev, Y.A., Orlov S.V. UnivemMS: 4.5. 1993.
140. Brown I.D., Dabkowski A., McCleary A. Thermal expansion of chemical bonds // *Acta Cryst. B.* **1997**. V.53. P.750–761.
141. Tzvetkov P., Kovacheva D., Nihtyanova D., Ruskov T. Structure stability towards cation substitutions in $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ perovskites with crystallographic shear planes // *Bulg. Chem. Commun.* **2011**. V.43. P.339–345.
142. Menil F. Systematic trends of the ^{57}Fe Mössbauer isomer shifts in (FeO_n) and (FeF_n) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T-X ($\rightarrow \text{Fe}$) (where X is O or F and T any element with a formal positive charge) // *J. Phys. Chem. Solids.* **1985**. V.46. P.763–789.
143. Morozov V.A., Pokholok K.V., Lazoryak B.I., Malakho A.P., Lachgar A., Lebedev O.I., Van Tendeloo G. A new iron oxophosphate $\text{SrFe}_3(\text{PO}_4)_3\text{O}$ with chain-like structure // *J. Solid State Chem.* **2003**. V.170. P.411–417.
144. Korneychik O.E., Batuk M., Abakumov A.M., Hadermann J., Rozova M.G., Sheptyakov D.V., Pokholok K.V., Filimonov D.S., Antipov E.V. $\text{Pb}_{2.85}\text{Ba}_{2.15}\text{Fe}_4\text{SnO}_{13}$: A new member of the $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$ anion-deficient perovskite-based homologous series // *J. Solid State Chem.* **2011**. V.184. P.3150–3157.
145. Hesse J., Rübartsch A. Model independent evaluation of overlapped Mössbauer spectra //

- J. Phys. E.* **1974**. V.7. P.526–532.
146. Smit J., Wijn H.P.J. Ferrites. *Philips technical library eindhoven*. **1959**.
147. Warren B.E. X-Ray diffraction in random layer lattices // *Phys. Rev.* **1941**. V.59. P.693–698.
148. Abakumov A.M., Batuk D., Hadermann J., Rozova M.G., Sheptyakov D.V., Tsirlin A.A., Niermann D., Waschowski F., Hemberger J., Van Tendeloo G., Antipov E.V. Antiferroelectric (Pb,Bi)_{1-x}Fe_{1+x}O_{3-y} perovskites modulated by crystallographic shear planes // *Chem. Mater.* **2011**. V.23. P.255–265.
149. Batuk D., Batuk M., Tsirlin A.A., Hadermann J., Abakumov A.M. Trapping of oxygen vacancies at crystallographic shear planes in acceptor-doped Pb-based ferroelectrics // *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**. V.54. P.14787–14790.
150. Batuk D., Batuk M., Abakumov A.M., Tsirlin A.A., McCammon C., Dubrovinsky L., Hadermann J. Effect of lone-electron-pair cations on the orientation of crystallographic shear planes in anion-deficient perovskites // *Inorg. Chem.* **2013**. V.52. P.10009–10020.

Приложение.

Табл. 1П. Параметры мессбауэровских спектров, приведённых на Рис. 1П.

T (К)	Комп.	H (Т) ±0.05	δ (мм/с) ±0.03	ΔE _Q (мм/с) ±0.03	Γ (мм/с) ±0.01	A (%) ±2
558	A1	-	0.17	0.33	0.31	60
	B1	-	0.15	0.57	0.29	40
423	A5	41.99	0.29	0.80	0.41	19
	A6	40.23	0.28	0.41	0.37	22
	A7	38.60	0.28	0.37	0.40	14
	B5	32.18	0.21	-0.56	0.37	14
	B6	30.60	0.21	-0.56	0.32	13
	B7	28.93	0.20	-0.50	0.39	11
300	A8	49.74	0.38	0.77	0.39	19
	A9	48.29	0.36	0.45	0.39	26
	A10	46.90	0.37	0.45	0.42	13
	B8	42.26	0.30	-0.65	0.32	12
	B9	40.89	0.30	-0.65	0.31	15
	B10	39.25	0.29	-0.65	0.49	15
78	A2	55.33	0.50	0.70	0.35	18
	A3	54.28	0.48	0.55	0.35	26
	A4	53.23	0.47	0.55	0.35	14
	A _{av}	54.35	0.48	0.60	0.35	-
	B2	51.13	0.38	-0.54	0.35	22
	B3	50.15	0.45	-0.65	0.28	14
	B4	48.29	0.39	-0.65	0.35	6
	B _{av}	50.40	0.41	-0.59	0.33	-

Табл. 2П. Фазовый состав и условия синтеза образцов, приведённых в Табл. 6. *

Состав	Условия синтеза	Результаты РФА
Pb ₃ Ba _{1.5} La _{0.5} Fe _{4.5} TiO ₁₃	950°C, 50ч; 970°C, 50ч; 1020°C, 50ч	BaFe ₁₂ O ₁₉ , LaFeO ₃ , PbTiO ₃ , BaFe ₂ O ₄
Pb ₃ BaLaFe ₅ O ₁₃	950°C, 50ч; 970°C, 50ч;	LaFeO ₃ , BaTiO ₃ , PbFe ₂ O ₄

	1020°C, 50ч	
$Pb_3Ba_{1.5}Nd_{0.5}Fe_{4.5}TiO_{13}$	850°C, 50ч; 950°C, 50ч	$PbTiO_3$, $BaFe_2O_4$, $NdFeO_3$
$Pb_3BaNdFe_5O_{13}$	850°C, 50ч; 950°C, 50ч	$NdFeO_3$, $Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$

* – указаны только основные фазы, все образцы содержат незначительное количество неидентифицированных примесей

Табл. 3П. Составы исходных смесей, предполагаемое КЧ и ионные радиусы для различных В-катионов [107].

Состав	КЧ = 5 (интерфейс со структурой КС)	I_R , Å	КЧ = 6 (перовскитный блок)	I_R , Å
$PbBaFeGaO_5$	Ga^{3+}	0.55	Fe^{3+}	0.645
$PbBaFeAlO_5$	Al^{3+}	0.48	Fe^{3+}	0.645
$PbBaGaCrO_5$	Ga^{3+}	0.55	Cr^{3+}	0.615
$PbBaAlCrO_5$	Al^{3+}	0.48	Cr^{3+}	0.615
$PbBaGaCoO_5$	Ga^{3+}	0.55	Co^{3+} (LS)**	0.525
$PbBaAlCoO_5$	Al^{3+}	0.48	Co^{3+} (LS)	0.525
$PbBaFeScO_5$	Fe^{3+}	0.58	Sc^{3+}	0.73
$PbBaFeCrO_5$	Fe^{3+}	0.58	Cr^{3+}	0.615
$PbBaFeCoO_5$	Fe^{3+}	0.58	Co^{3+} (LS)	0.525

* – возможное распределение катионов основано на их кристаллохимических особенностях

** – для кобальта приводится ионный радиус для низкоспиновой конфигурации

Табл. 4П. Фазовый состав и условия синтеза образцов, приведённых в Табл. 3П.*

Состав	Условия синтеза	Результаты РФА
$PbBaFeGaO_5$	850°C, 50ч; 950°C, 50ч	$BaFe_{12}O_{19}$, $BaGa_2O_4$, $Pb_9Ga_8O_{21}$, $BaFe_2O_4$
$PbBaFeAlO_5$	850°C, 50ч; 950°C, 50ч	$Ba_2Al_2O_5$, $BaFe_2O_4$, $Ba_2Fe_2O_5$, $BaAl_2O_4$, $PbFe_{12}O_{19}$
$PbBaGaCrO_5$	850°C, 50ч; 950°C, 50ч	$Ba_3Ga_2O_6$, $PbGa_2O_4$, $Ba_3(CrO_4)_2$, $BaCrO_3$, $BaCrO_4$, $Ba_4Pb_3O_{10}$
$PbBaAlCrO_5$	850°C, 50ч; 950°C, 50ч	$Pb_{11}CrO_{16}$, $Pb_2(CrO_4)_2$, $BaCrO_3$, $BaCrO_4$, $BaAl_2O_4$, $Ba_{0.79}Al_{10.9}O_{17.14}$

PbBaGaCoO_5	800°C, 50ч; 850°C, 50ч; 900°C, 50ч	BaCoO_2 , BaGa_2O_4 , $\text{BaCoO}_{2.6}$, BaPbO_3
PbBaAlCoO_5	800°C, 50ч; 850°C, 50ч; 900°C, 50ч	Ba_3CoO_5 , $\text{BaCoO}_{2.6}$, $\text{Al}_{0.27}\text{Co}_{0.73}(\text{Al}_{0.73}\text{Co}_{1.27})\text{O}_4$, BaAl_2O_4 , BaPbO_3
PbBaFeScO_5	800°C, 50ч; 850°C, 50ч; 900°C, 50ч	$\text{Pb}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{17}$, $\text{Ba}_8\text{Fe}_8\text{O}_{21}$, BaSc_2O_4 , BaPbO_3
PbBaFeCrO_5	800°C, 50ч; 850°C, 50ч; 900°C, 50ч	PbCrO_4 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$, BaCrO_4 , BaCr_2O_4 , $\text{Ba}_{0.98}\text{Fe}_{11.93}\text{O}_{18.84}$
PbBaFeCoO_5	800°C, 50ч; 850°C, 50ч; 900°C, 50ч; 950°C, 50ч	фаза изоструктурная $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$, BaPbO_3 (~ 5-7 %)

* – указаны только основные фазы, все образцы содержат незначительное количество неидентифицированных примесей

Табл. 5II. Составы исходных смесей, предполагаемое КЧ для А- и В-катионов и ионные радиусы для этих катионов [107].

Состав	Интерфейс со структурой КС				Перовскитный блок			
	А	$I_R, \text{Å}$	В	$I_R, \text{Å}$	А	$I_R, \text{Å}$	В	$I_R, \text{Å}$
$\text{Pb}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$	Pb^{2+}	1.29	Fe^{3+}	0.58	Ba^{2+}	1.60	Sc^{3+} Ti^{4+}	0.73 0.605
$\text{Pb}_3\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$	Pb^{2+}	1.29	Fe^{3+}	0.58	Ba^{2+} Pb^{2+}	1.60 1.29	Sc^{3+} Ti^{4+}	0.73 0.605
$\text{Pb}_{2.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{Sc}_{2.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{13}$	Pb^{2+}	1.29	Fe^{3+}	0.58	Ba^{2+} Pb^{2+} Bi^{3+}	1.60 1.29 1.11	Sc^{3+} Ti^{4+}	0.73 0.605
$\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$	Pb^{2+}	1.29	Fe^{3+}	0.58	Ba^{2+} Pb^{2+}	1.60 1.29	Sc^{3+} Ti^{4+}	0.73 0.605
$\text{Pb}_{3.1}\text{Ba}_{1.9}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$	Pb^{2+}	1.29	Fe^{3+}	0.58	Ba^{2+} Pb^{2+}	1.60 1.29	Sc^{3+} Ti^{4+}	0.73 0.605
$\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_2\text{Sc}_3\text{O}_{13}$	Pb^{2+}	1.29	Fe^{3+}	0.58	Ba^{2+} Bi^{3+}	1.60 1.11*	Sc^{3+}	0.73
$\text{Pb}_{2.8}\text{Ba}_{2.2}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$	Pb^{2+}	1.29	Fe^{3+}	0.58	Ba^{2+} Pb^{2+}	1.60 1.29	Sc^{3+} Ti^{4+}	0.73 0.605
$\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_2\text{Bi}_{0.1}\text{Fe}_2\text{Sc}_{2.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{13}$	Pb^{2+}	1.29	Fe^{3+}	0.58	Ba^{2+}	1.60	Sc^{3+}	0.73

					Pb ²⁺	1.29	Ti ⁴⁺	0.605
					Bi ³⁺	1.11		
Pb ₃ Ba ₂ Fe ₂ MgTi ₂ O ₁₃	Pb ²⁺	1.29	Fe ³⁺	0.58	Ba ²⁺	1.60	Mg ²⁺	0.72
					Pb ²⁺	1.29	Ti ⁴⁺	0.605
Pb ₃ La ₂ Fe ₂ Mg ₂ TiO ₁₃	Pb ²⁺	1.29	Fe ³⁺	0.58	La ³⁺	1.32	Mg ²⁺	0.72
					Pb ²⁺	1.29	Ti ⁴⁺	0.605
PbBi ₂ Ba ₂ Fe ₂ Mg ₂ TiO ₁₃	Pb ²⁺	1.29	Fe ³⁺	0.58	Ba ²⁺	1.60	Mg ²⁺	0.72
					Bi ³⁺	1.11	Ti ⁴⁺	0.605

* – для висмута приводится ионный радиус для КЧ = 8

Табл. 6П. Фазовый состав Mg-содержащих образцов, приведённых в **Табл. 5П.***

Состав	Условия синтеза	Результаты РФА
Pb ₃ Ba ₂ Fe ₂ MgTi ₂ O ₁₃	850°C, 50ч; 890°C, 50ч; 950°C, 50ч	MgTiO ₃ , BaTiO ₃ , PbFe ₂ O ₄
Pb ₃ La ₂ Fe ₂ Mg ₂ TiO ₁₃	850°C, 50ч; 890°C, 50ч	LaFeO ₃ , MgO, Pb _{0.634} La _{0.209} Ti _{0.948} O _{2.844}
PbBi ₂ Ba ₂ Fe ₂ Mg ₂ TiO ₁₃	850°C, 50ч; 890°C, 50ч; 950°C, 50ч	BaFe ₄ O ₇ , BaFe ₂ O ₄ , BaTi ₅ O ₁₁ , BaBi ₄ Ti ₄ O ₁₅ , BaTiO ₃ , Ba ₂ PbO ₄ , MgO

* – указаны только основные фазы, все образцы содержат незначительное количество неидентифицированных примесей

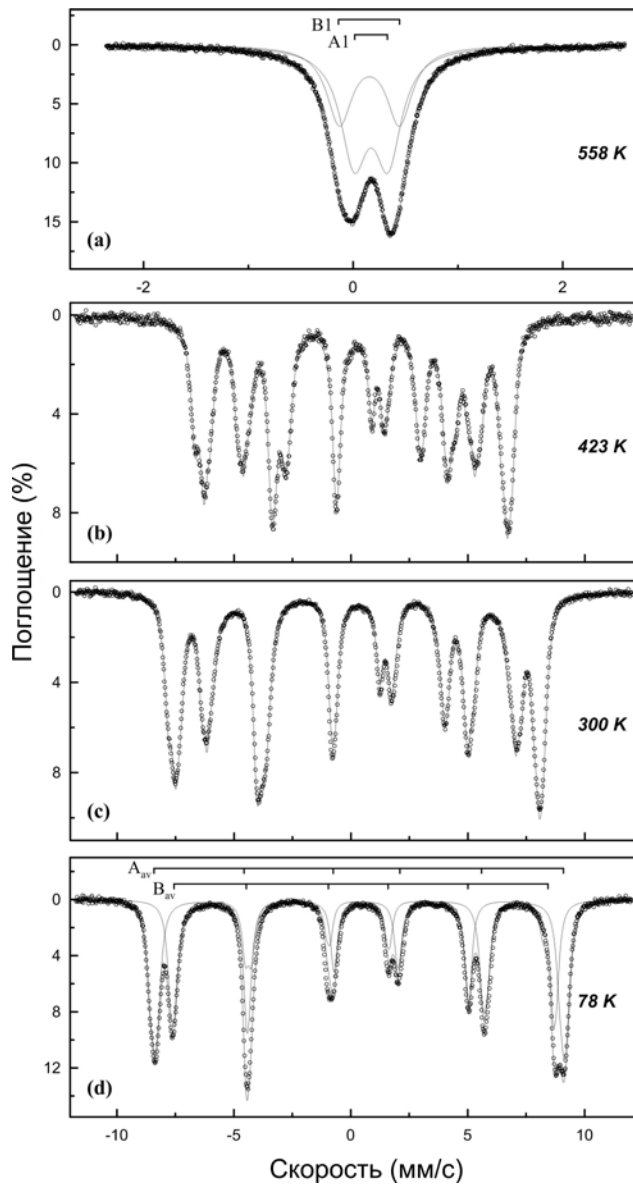


Рис. 1П. Мессбауэровские спектры $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ при указанных температурах.

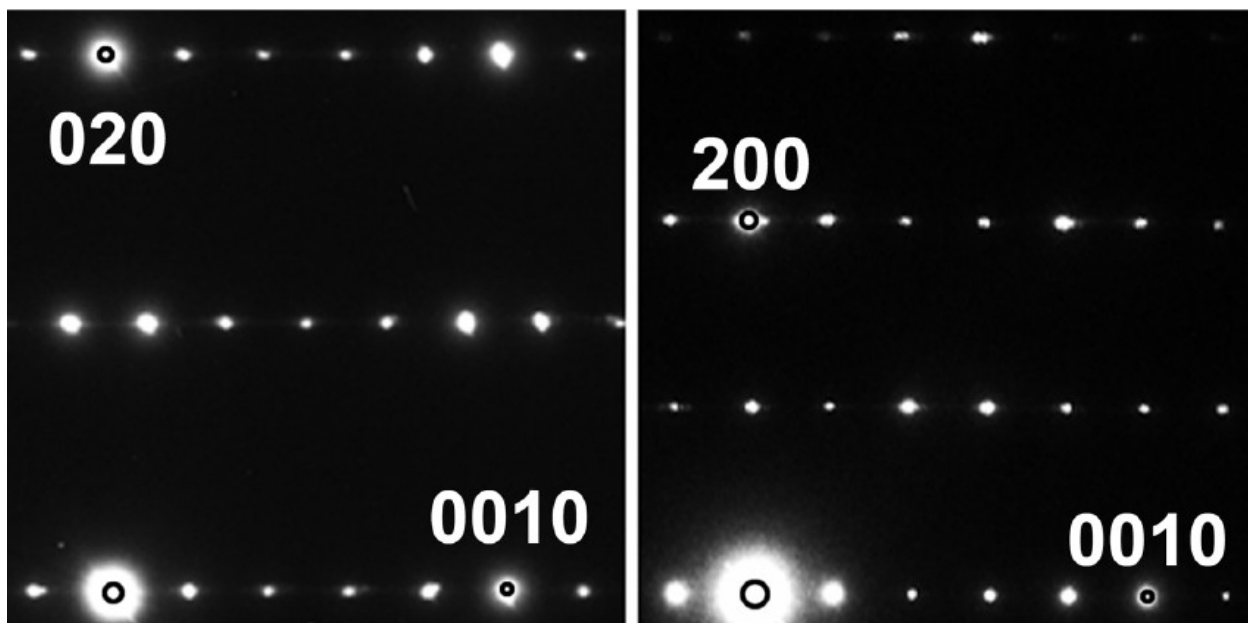


Рис. 2П. Изображения ЭД $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$.

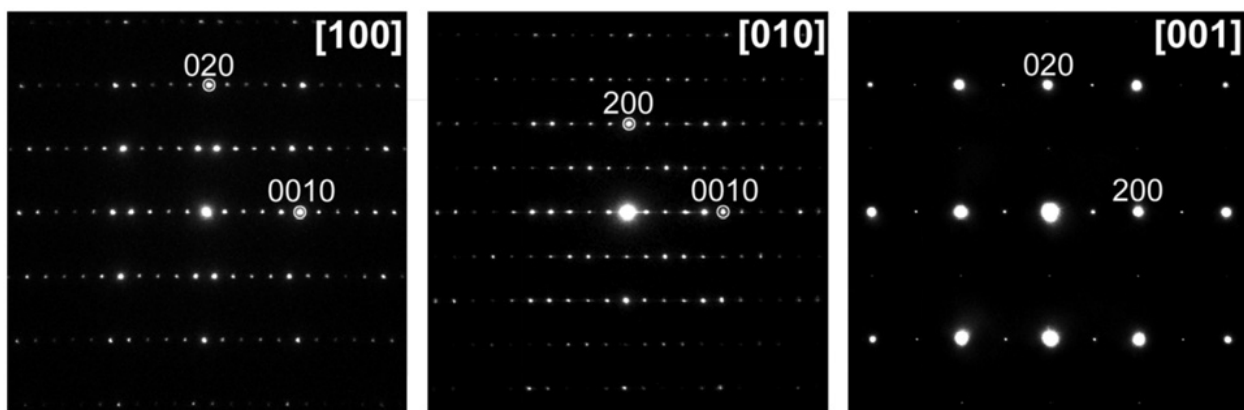


Рис. 3П. Изображения ЭД $\text{Pb}_{2.85}\text{Ba}_{2.15}\text{Fe}_4\text{SnO}_{13}$. [144]

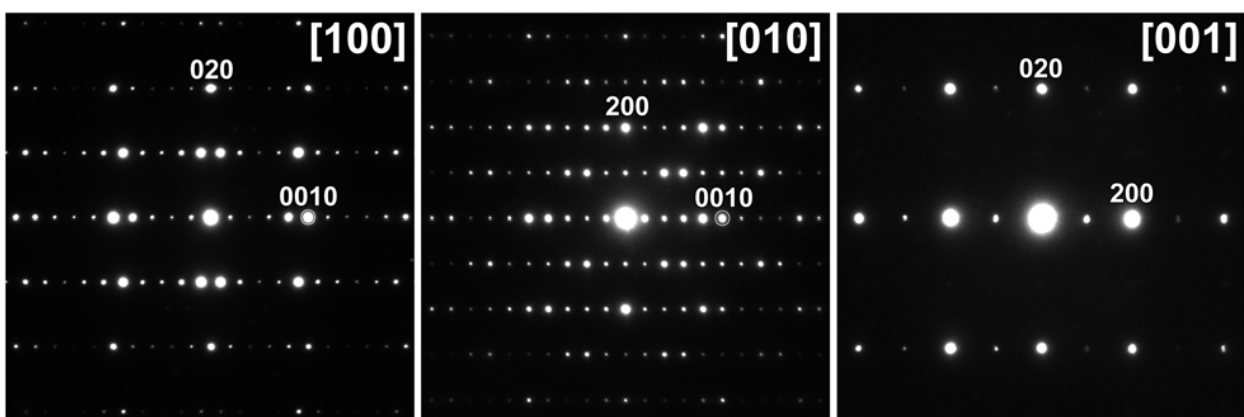


Рис. 4П. Изображения ЭД $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$.

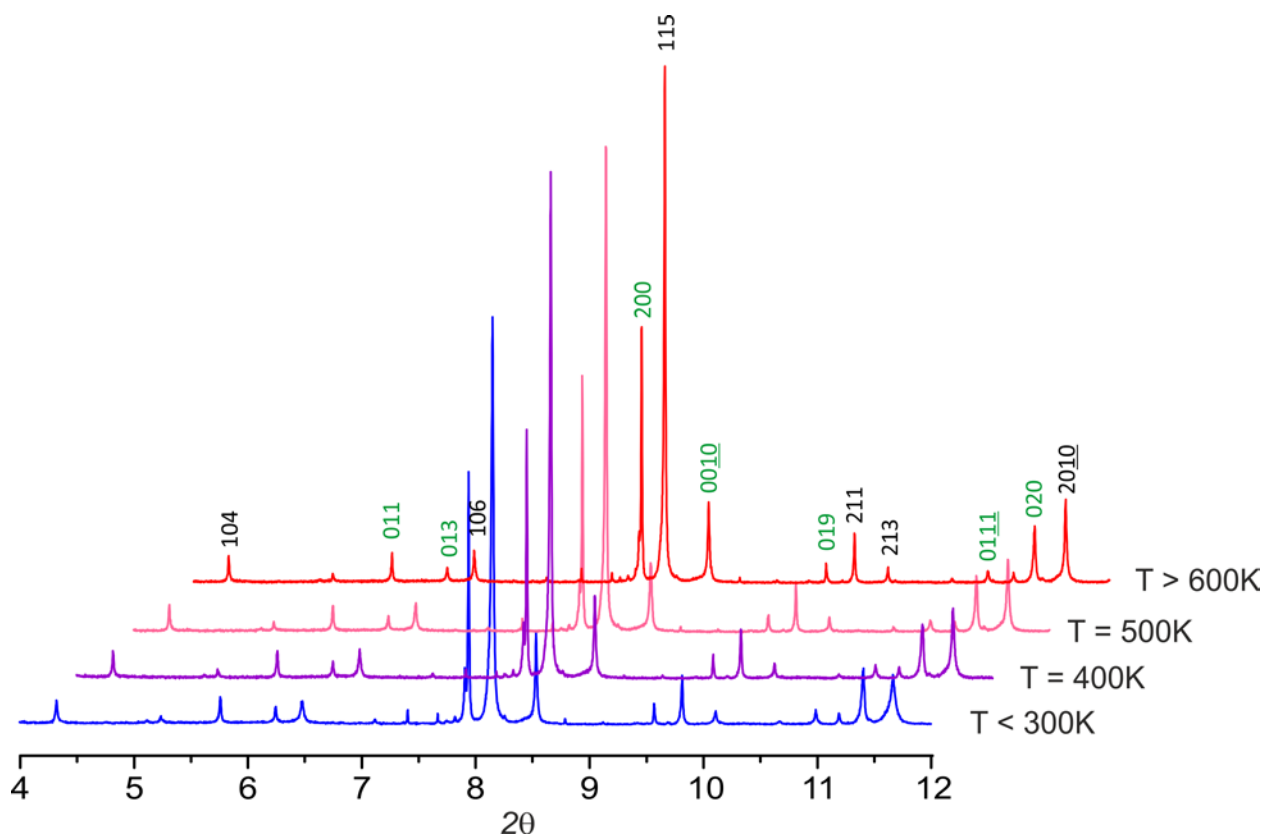


Рис. 5П. Данные синхротронного эксперимента $\text{Pb}_{2.85}\text{Ba}_{2.15}\text{Fe}_4\text{SnO}_{13}$ [144] при различных температурах.

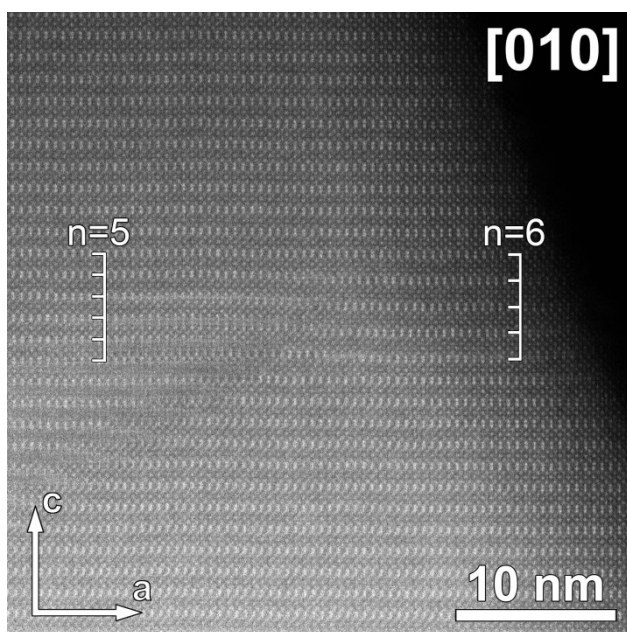


Рис. 6П. Изображение HAADF-STEM $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$.

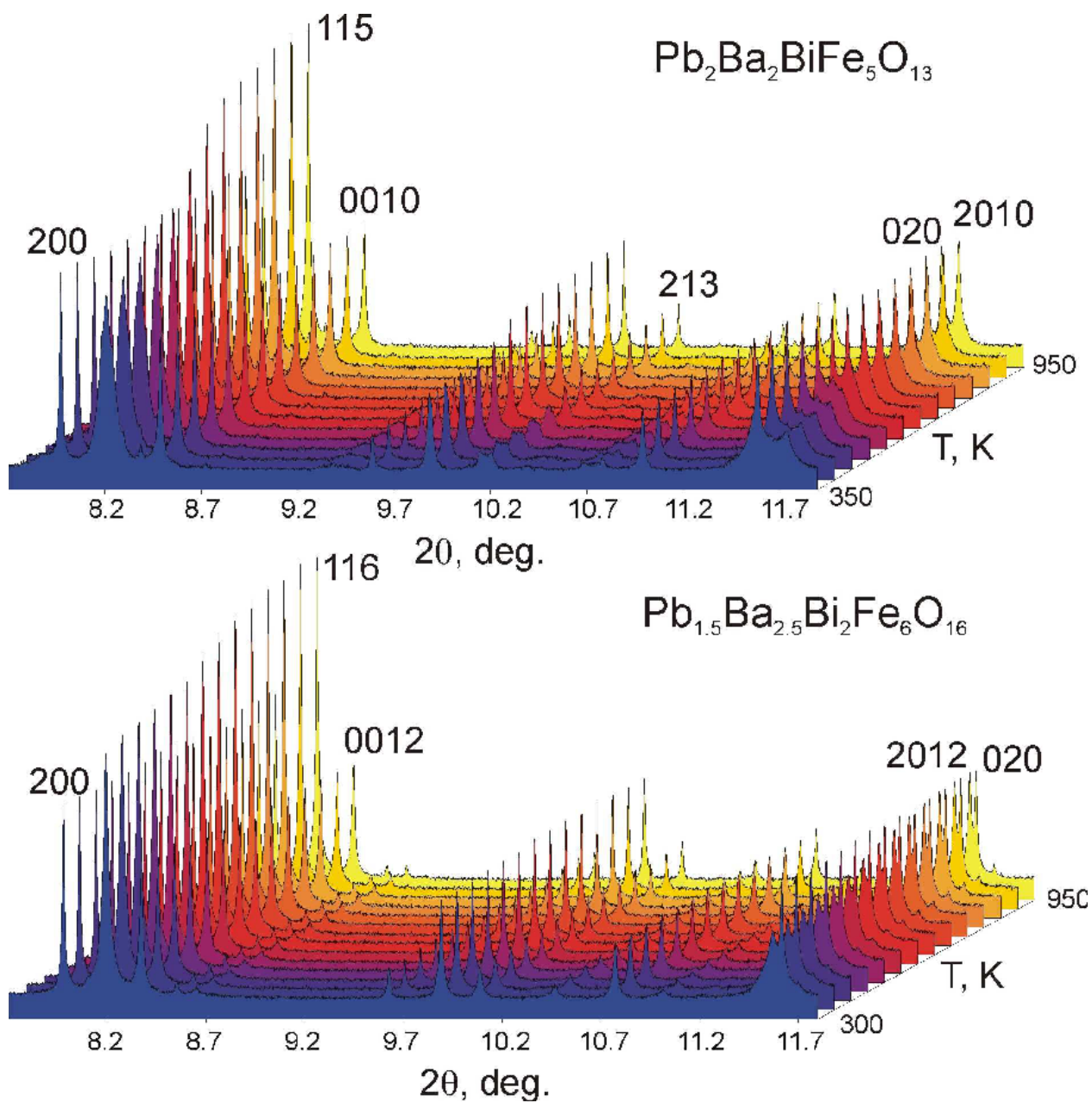


Рис. 7П. Данные синхротронных экспериментов $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$ и $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ при различных температурах.

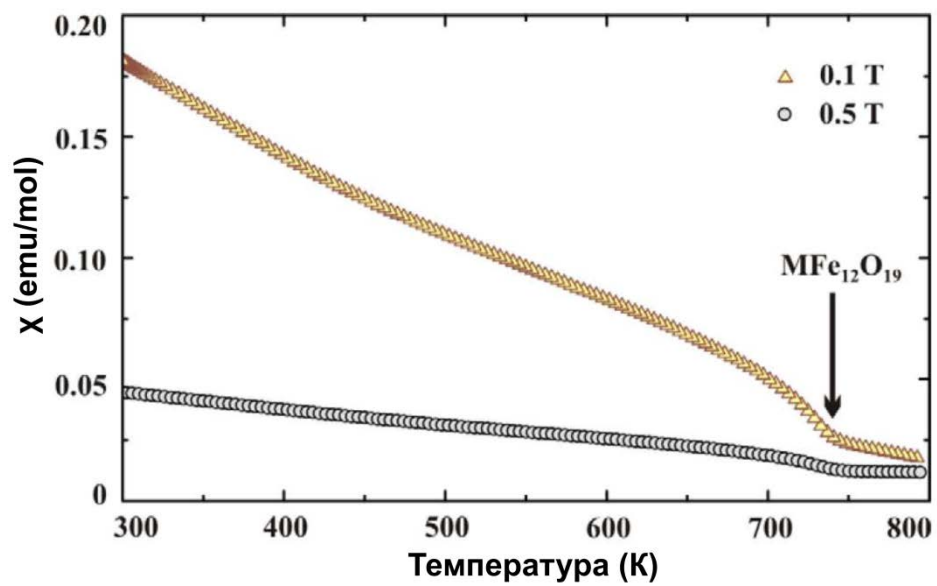


Рис. 8П. Зависимость магнитной восприимчивости $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ при повышенной температуре.

Благодарности

Особую благодарность автор выражает научным руководителям проф. Антипову Е.В. и проф. Абакумову А.М. за помощь в выполнении и обсуждении работы. Автор благодарит сотрудников лаборатории ЕМАТ проф. Ван Тенделоо Г. и проф. Хадерманн Й., особую признательность автор выражает сотрудникам Марии Батук и Дмитрию Батуку за помощь в выполнении и обсуждении отдельных частей работы. Автор выражает благодарность сотрудникам Лаборатории мессбауэровской спектроскопии и радиохимических методов анализа Кафедры радиохимии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова с.н.с. Филимонову Д.С. и в.н.с. Похолку К.В. за помощь в проведении и обсуждении мессбауэровских экспериментов. Автор благодарит Цирлина А.А. за помощь в проведении магнитных измерений. Автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам Кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова и, особенно, сотрудникам Лаборатории неорганической кристаллохимии.