

**Структура и магнитные свойства новых членов
гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$
Тябликов О.А., Батук М.М., Абакумов А.М., Розова М.Г., Хадерманн Й.,
Антипов Е.В.**

Лаборатория неорганической кристаллохимии, кафедра неорганической химии,
химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
e-mail: olegtyablikov@icr.chem.msu.ru

Недавно мы открыли новое семейство анион-дефицитных перовскитов с общей формулой $A_nB_nO_{3n-2}$ [1], в которых кислородный дефицит реализуется вследствие образования плоскостей кристаллографического сдвига (КС). Плоскости КС в данных соединениях располагаются параллельно и эквидистантно, тем самым «разрезая» исходную перовскитную структуру на квазидвумерные блоки с толщиной n . Эти блоки разделены между собой аниондефицитными слоями состава $A_2B_2O_4$. В данной работе представлены два новых члена гомологического ряда с $n = 5$ ($Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$ [2] и $Pb_2Ba_2BiFe_4O_{13}$ [3]), а также исследование их структурных и магнитных особенностей.

Однофазные образцы составов $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$ и $Pb_2Ba_2BiFe_4O_{13}$ были приготовлены стандартным керамическим методом синтеза. Кристаллические структуры полученных соединений были определены с использованием таких дифракционных методов, как порошковая синхротронная рентгеновская дифракция, электронная дифракция, *high-angleannulardark-fieldscanningtransmissionelectronmicroscopy* (HAADF-STEM), а также мессбауэровской спектроскопии.

Из изображений электронной дифракции при комнатной температуре была определена центрировка A для обоих соединений, а также данные изображения могут быть проиндексированы в ромбической сингонии с параметрами элементарных ячеек $a \approx 5.5 \text{ \AA}$, $b \approx 4.0 \text{ \AA}$, $c \approx 27.0 \text{ \AA}$, которые связаны с параметрами исходной перовскитной субъчейки следующими взаимоотношениями: $a \approx \sqrt{2}a_p$, $b \approx a_p$, $c \approx (n-2)\sqrt{2}a_p$. Нами была выбрана для данных соединений пространственная группа $Ammm$, поскольку она обладает наивысшей симметрией. Некоторые рефлексы на изображениях электронной дифракции слабо расщеплены, что свидетельствует о слабом моноклинном искажении ромбической структуры.

Данные синхротронной дифракции при различных температурах для $Pb_2Ba_2BiFe_4O_{13}$ показали, что при изменении температуры происходит значительное уширение некоторых групп рефлексов, таких как 115, 213, 2010. Аналогичные эксперименты для $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$ не проводились, но мы ожидаем схожего поведения для него. Данные расщепления рефлексов не позволяют корректно описать профиль дифрактограмм, в связи с этим, структура обоих соединений была определена из данных

высокотемпературного синхротронного эксперимента (900 К), когда ромбическая фаза устойчива.

Кристаллическая структура данных соединений состоит из 2 структурных фрагментов: анион-дефицитный состава $Pb_2Fe_2O_4^{2+}$ и трех октаэдрических слоев с общим составом $n ABO_3$ [$n = 3$, $A = Ba, Bi$; $B = Fe (Fe, Sc)$].

Данные мессбауэровской спектроскопии были получены для образцов, обогащенных изотопом ^{57}Fe (степень обогащения – 20%). Они показали, что соединение содержит катионы железа только в степени окисления +3 в двух неэквивалентных кристаллографических позициях в соотношении 50:50 и 60:40 для $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$ и $Pb_2Ba_2BiFe_4O_{13}$, соответственно. Кристаллическая структура $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$ может быть уточнена с получением двух решений с близкими значениями факторов недоверности (R_p, R_t, R_{wp}). В первом уточнение заселенностей катионов Fe^{3+} и Sc^{3+} показало, что позиции в центральном перовскитном слое заняты исключительно катионами скандия, в то время как для второго решения позиции в центральном и граничном октаэдрических слоях заняты катионами Fe^{3+} и Sc^{3+} статистически. Данные мессбауэровской спектроскопии были получены в широком температурном диапазоне. Оказалось, что спектры соединений при температурах ниже 370 К для $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$ и 555 К для $Pb_2Ba_2BiFe_4O_{13}$ магнитно расщеплены.

Переход от парамагнитного до антиферромагнитного состояния для обоих соединений происходит в широком температурном диапазоне, в котором оба состояния сосуществуют. Температуры Нееля из данных измерения температурных зависимостей магнитных восприимчивостей показали значения 350 К и 623 К для $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$ и $Pb_2Ba_2BiFe_4O_{13}$, соответственно.

Литература

- [1]Artem M. Abakumov, Joke Hadermann, Maria Batuk, Hans D’Hondt, Oleg A. Tyablikov, Marina G. Rozova, Konstantin V. Pokholok, Dmitry S. Filimonov, Denis V. Sheptyakov, Alexander A. Tsirlin, Daniel Niermann, Joachim Hemberger, Gustaaf Van Tendeloo and Evgeny V. Antipov // Inorg. Chem. 2010. V. 49. Issue 20. P. 9508–9516.
- [2]Maria Batuk, Oleg A. Tyablikov, Alexander A. Tsirlin, Sergey M. Kazakov, Marina G. Rozova, Konstantin V. Pokholok, Dmitry S. Filimonov, Evgeny V. Antipov, Artem M. Abakumov, Joke Hadermann // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. Issue 9. P. 3459–3465.
- [3]A. M. Abakumov, M. Batuk, A. A. Tsirlin, O. A. Tyablikov, D. V. Sheptyakov, D. S. Filimonov, K. V. Pokholok, V. S. Zhidal, M. G. Rozova, E. V. Antipov, J. Hadermann and G. Van Tendeloo // Inorg. Chem. 2013. V. 52. Issue 14. P. 7834–7843.