

05

## **Влияние кислородного дефицита на катионные состояния железа в ряду оксидов, имеющих различные типы структур, производных от перовскита**

© Л.Д. Зарипова, Н.В. Болтакова, А.А. Валиуллин,  
Ш.Ш. Башкиров

Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина  
E-mail: public.mail@ksu.ru  
Научно-внедренческий центр „Протон“, Казань  
E-mail: proton@tbit.ru

Поступило в Редакцию 14 июля 2004 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии исследованы несколько рядов сложных оксидов с различными типами перовскитоподобных структур. На основании экспериментальных данных построена диаграмма двадрупольное расщепление–изомерный сдвиг. Показано изменение координационных и валентных состояний ионов железа в исследуемых соединениях при увеличении кислородного недостатка в структуре.

Сложные оксиды меди и других *d*-элементов, имеющие структуру аниондефицитного перовскита, привлекают внимание исследователей в связи с неоднозначностью кристаллографической координации металлов и их смешанной валентностью. Большой интерес к этим соединениям вызван возможностью путем варьирования в широком диапазоне катионного состава добиваться нужного сочетания различных свойств. При этом многообразии катионных замещений представляет широкие перспективы как способ получения новых свойств. С другой стороны, кристаллическая структура и физические свойства таких соединений сильно зависят от количества вакансий кислорода и их расположения [1].

Способность трехвалентного железа к принятию октаэдрической координации и в меньшей степени пирамидальной предполагает возможность замещать медь железом упорядоченным образом. Метод селективного допирования позволяет не просто получить замещенные

соединения, но и стабилизировать сложные оксиды рассматриваемых структур в системах с другими редкоземельными элементами [2–4].

Нами были исследованы следующие соединения: ортоферриты  $\text{LnFe}_{2/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) и кислороддефицитные перовскитоподобные оксиды с различными типами структуры —  $\text{Pr}_4\text{BaCu}_4\text{FeO}_{13-\delta}$  ( $\delta = 0, 0.5$ ; тип 4–1–5),  $\text{Ln}_{8-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_{8-x}\text{Fe}_x\text{O}_{20}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ;  $y = 1.6-4$ ;  $x = 1.6-3$ ; тип 8–8–20) и  $\text{YBa}_{2-y}\text{La}_y\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_{2-y}\text{La}_y\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $y = 0.25, 0.5$ ;  $x = 0.06, 0.12$ ,  $\delta \approx 0.05$ , тип 1–2–3). Все исследованные соединения предоставлены Институтом химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург, лаборатория Г. В. Базуева).

Основным методом, используемым в исследованиях, была ядерная гамма-резонансная спектроскопия на изотопе  $^{57}\text{Fe}$ . На некоторых этапах исследований в качестве дополнительного метода также был использован рентгеноструктурный анализ.

Все рассматриваемые типы перовскитоподобных структур характеризуются общим признаком родства — наличием слоев, пакетов или каркасов из связанных вершинами октаэдров  $\text{MeO}_6$  (в нашем случае  $\text{Me}=\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mo}$ ) или их остатков в виде пирамид  $\text{MeO}_5$ , квадратов  $\text{MeO}_4$  и гантелей  $\text{MeO}_2$  в кислороддефицитных соединениях [5].

Подбор образцов (последовательность их исследования) производился так, что каждый последующий ряд имел структуру с большим „дефицитом“ кислорода в пересчете на элементарную ячейку идеального перовскита (формульную единицу  $\text{ABX}_3$ , где  $\text{A}, \text{B}$  — катионы,  $\text{X}$  — анион): 1)  $\text{ABX}_3$  (ортоферриты); 2)  $\text{A}_5\text{B}_5\text{X}_{15-2} = 5 \times \text{ABX}_{2,6}(4-1-5)$ ; 3)  $\text{A}_8\text{B}_8\text{X}_{24-4} = 8 \times \text{ABX}_{2,5}(8-8-20)$ ; 4)  $\text{A}_3\text{B}_3\text{X}_{9-2} = 3 \times \text{ABX}_{2,3}(1-2-3)$ .

После рассмотрения экспериментальных мессбауэровских данных внутри исследуемых групп [6–8] мы объединили их по всем исследуемым образцам. В рассмотрение были взяты квадрупольное расщепление и изомерный сдвиг, полученные при комнатной температуре. Эти параметры были нанесены на диаграмму квадрупольное расщепление–изомерный сдвиг (см. рисунок). Точки диаграммы сгруппировались таким образом, что позволяют визуально разбить плоскость диаграммы на секторы. Для удобства восприятия проведены штриховые прямые, разделяющие диаграмму на области, соответствующие определенному типу иона и координации.

Анализ диаграммы показал.

1. Магнитное упорядочение катионов железа (при комнатной температуре) во всех исследуемых оксидах со структурами, производными от

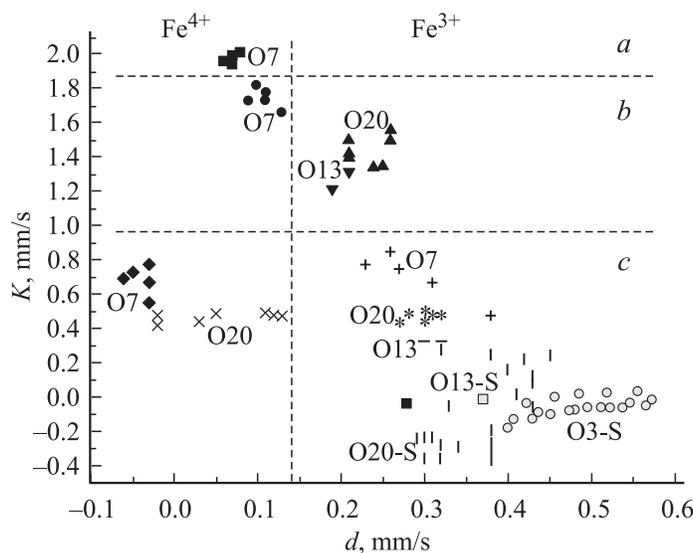


Диаграмма квадрупольное расщепление ( $K$ )—изомерный сдвиг ( $d$ ). Обозначения: кислородное окружение атома железа:  $a$  — квадрат,  $b$  — пирамида,  $c$  — октаэдр; тип структуры: O7 — 1–2–3, O20 — 8–8–20, O13 — 4–1–5, O3 — ортоферриты; магнитно-упорядоченные компоненты — S.

перовскита, возникает только в октаэдрических позициях; это можно объяснить тем, что увеличение кислородного недостатка приводит к разрыву цепочек Fe–O–Fe, через которые происходит обменное взаимодействие.

2. В исследуемых ортоферритах и оксидах 4–1–5 железо находится только в виде  $\text{Fe}^{3+}$ , в кислороддефицитных соединениях типа 8–8–20 и 1–2–3 — в смешанном валентном состоянии  $\text{Fe}^{3+}\text{--}\text{Fe}^{4+}$ , причем с ростом дефицита структурных анионов относительное содержание ионов железа  $\text{Fe}^{4+}$  увеличивается.

3. В соединениях типа 4–1–5 и 8–8–20, независимо от концентрации, железо наряду с октаэдрическими позициями частично располагается и в пирамидальных, т.е. даже когда оно все теоретически может разместиться в структурных октаэдрах; в оксидах типа 1–2–3 железо замещает медь только в позициях Cu(1), принимая различные кислородные координации: плоский квадрат, квадратная пирамида, октаэдр.

Таким образом, в большинстве своем атомы железа в структурах, производных от перовскита, располагаются в октаэдрических позициях, далее по „заселенности“ следуют квадратные пирамиды и плоские квадраты; это объясняется, во-первых, склонностью ионов железа к принятию октаэдрической координации [9], во-вторых, тем, что в случае кислороддефицитных структур первые две координации достигаются не только путем непосредственного занятия данных позиций, но и путем привлечения дополнительного кислорода в свое окружение.

4. Увеличение кислородного недостатка приводит к понижению симметрии структурных многогранников: наиболее симметричные многогранники в ортоферритах, далее следуют соединения типа 4–1–5, 8–8–20 и 1–2–3.

Работа выполнена при поддержке грантов фонда НИОКР РТ № 06–6.1–142, CRDF (REC-007), НШ–1708.2003.2.

## Список литературы

- [1] *Fu W.T., Xu O., Verheijen A.A. et al.* // *Solid St. Comm.* 1990. V. 73. N 4. P. 291–295.
- [2] *Чупахина Т.И., Базуев Г.В., Кирсанов Н.А.* // *ЖНХ.* 2001. Т. 46. № 2. С. 204–209.
- [3] *Базуев Г.В., Лукин Н.В., Кирсанов Н.А.* и др. // *Сверхпр.: физика, химия, техника.* 1993. Т. 6. № 8. С. 1663–1670.
- [4] *Базуев Г.В., Лукин Н.В., Красильников Н.В.* и др. // *ЖНХ.* 1999. Т. 44. № 3. С. 341–346.
- [5] *Александров К.С., Безносиков Б.В.* // *Кристаллогр.* 1997. Т. 42. № 4. С. 613–623.
- [6] *Башкиров Ш.Ш., Валиуллин А.А., Зарипова Л.Д.* и др. // *Изв. АН. Сер. Физ.* 2001. Т. 65. № 7. С. 962–964.
- [7] *Башкиров Ш.Ш., Валиуллин А.А., Зарипова Л.Д.* и др. // *Юбилейный сб. избранных трудов членов АН РТ.* Казань: Фолиантъ, 2002. С. 51–59.
- [8] *Башкиров Ш.Ш., Зарипова Л.Д., Чупахина Т.И.* и др. // *Сб. тр. V Всерос. науч. конф. „Оксиды. Физико-химические свойства“.* Екатеринбург, 2000. С. 82–85.
- [9] *Genouel R., Michel C., Nguyen N. et al.* // *J. Solid St. Chem.* 1995. V. 115. P. 469–475.