

Мессбауэровские исследования катионного распределения в перовскитоподобных оксидах

© Л.Д. Зарипова,¹ Н.В. Болтакова,¹ А.А. Валиуллин,² Ш.Ш. Башкиров¹

¹ Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина, 420008 Казань, Россия
e-mail: public.mail@ksu.ru

² Государственный научно-внедренческий центр „Протон“, 420111 Казань, Россия
e-mail: proton@tbit.ru

(Поступило в Редакцию 7 июля 2004 г.)

С помощью мессбауэровской спектроскопии исследованы сложные перовскитоподобные оксиды, имеющие различные типы структур: ортоферриты $\text{LnFe}_{2/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_3$, $\text{Ln}_{8-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_{8-x}\text{Fe}_x\text{O}_{20}$ (8–8–20), $\text{Pr}_4\text{BaCu}_4\text{FeO}_{13-\delta}$ (4–1–5), $\text{YBa}_{2-y}\text{La}_y\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_{2-y}\text{La}_y\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ (1–2–3). Спектры ортоферритов при комнатной температуре состоят только из магнитных компонент. Для соединений типа 1–2–3 характерно наличие в спектрах только магнитонеупорядоченных составляющих; железо замещает медь в позициях Cu(1), принимая различные координации: плоские квадраты, квадратные пирамиды и октаэдры. Спектры купратов со структурой 8–8–20 и 4–1–5 весьма разнообразны. В оксидах 8–8–20 независимо от концентрации железа присутствует фаза, соответствующая пирамидальному окружению катионов железа. Магнитное упорядочение катионов железа во всех исследованных перовскитах возникает только в октаэдрических позициях структуры.

Введение

К перовскитоподобным кристаллам принято относить такие соединения, структура которых построена на связанных вершинами октаэдрах или их остатках — пирамидах и квадратах. Перовскитоподобные структуры характерны для многих высокотемпературных сверхпроводников, но в настоящее время перовскиты широко исследуются с целью исследования взаимосвязи структура–свойство. Поскольку все свойства соединений непосредственно связаны с определенными катионами и их структурными позициями, то большой интерес представляют уточнение их кристаллической структуры и фазового состава, получение сведений о стабилизирующей роли некоторых элементов. Зачастую мессбауэровская спектроскопия является наиболее приемлемым методом, способным ответить на поставленные вопросы. Данные этого метода позволяют определить не только кристаллографическую позицию (по квадрупольному расщеплению (КР)) и валентность катиона (по изомерному сдвигу (ИС)), но и относительное содержание таких катионов (по интегральной площади под кривой).

Данная работа является обобщением данных, полученных в серии последовательных исследований сложных оксидов, обладающих различными типами перовскитоподобной структуры.

Объекты и методы

Нами были исследованы сложные оксиды со структурами кубического перовскита $\text{LnFe}_{2/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$, ортоферриты) и дефектного перовскита разных типов $\text{Ln}_{8-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_{8-x}\text{Fe}_x\text{O}_{20}$

($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$; $y = 1.6-4$, $x = 1.6-3$ структура 8–8–20), $\text{Pr}_4\text{BaCu}_4\text{FeO}_{13-\delta}$ ($\delta = 0, 0.5$; структура 4–1–5), $\text{YBa}_{2-y}\text{La}_y\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_{2-y}\text{La}_y\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($y = 0.25, 0.5$; $x = 0.06, 0.12$; $\delta \approx 0.05$; структура 1–2–3).

Все образцы предоставлены Институтом химии твердого тела УрО РАН (Екатеринбург, лаборатория Г.В. Базуева). Синтез исследуемых соединений подробно описан в работах [1–4].

Получение рядов соединений с последовательным изменением степени замещения по какому-либо из элементов не представляется возможным. Поскольку изменение содержания одного элемента при неизменном содержании других невыполнимо, так как соотношение металлов в данных фазах подчиняется строгим закономерностям, то при изменении этого соотношения нужные фазы либо не образуются, либо образцы будут неоднородными.

Мессбауэровские спектры снимали в геометрии поглощения γ -квантов на спектрометре MS1101E в режиме постоянных ускорений с использованием источника ^{57}Co в Sr-матрице. Полученные спектры обработаны с помощью традиционных итерационных методов с применением критерия Пирсона к оценке полученной модели.

Исследование ортоферритов $\text{LnFe}_{2/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$)

Структуру ортоферрита LnFeO_3 можно рассматривать как трехмерный каркас из соединенных вершинами октаэдров FeO_6 , в котором кубоктаэдрические пустоты заселены крупными катионами Ln.

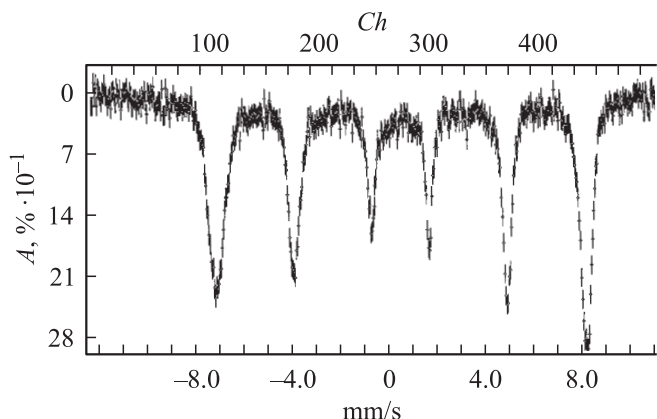


Рис. 1. Мессбауэровский спектр $\text{LaFe}_{2/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_3$ (калибровка шкалы относительно $\alpha\text{-Fe}$). A — поглощение, Ch — номер канала.

Характерный вид спектра (при комнатной температуре) для этих соединений представлен на рис. 1. Как видно из спектра, в его составе имеются только магнитоупорядоченные компоненты (секстеты). Спектры для всех рассматриваемых ортоферритов имеют подобный вид [5–8].

Для интерпретации полученных спектров использовалась модель, включающая в себя набор компонент, каждая из которых соответствовала одной из возможных комбинаций катионного окружения во второй координационной сфере данного иона железа [7,8]. В результате расчетов вероятностей этих комбинаций по биномиальному распределению было установлено пять наиболее интенсивных компонент. Результаты оптимизации данной модели для всех рассматриваемых ортоферритов приведены в табл. 1. В первом столбце этой таблицы дано обозначение соответствующей компоненты спектра, причем цифра в этом обозначении означает число ионов молибдена в ближайшем окружении данного иона Fe.

Величины КР всех секстетов подтверждают предположение об октаэдрической координации катионов железа [1]. Величины ИС секстетов говорят о наличии в образцах только ионов Fe^{3+} [9], что корректирует данные о валентных состояниях ионов железа, полученные для этих образцов ранее другими косвенными методами [1], в которых предполагалось наличие в них также ионов Fe^{2+} . Сопоставление значений в двух последних столбцах табл. 1 подтверждает близкое к статистическому распределение ионов Fe и Mo в рассматриваемых ортоферритах.

Чтобы более точно определить степень окисления ионов железа в данных соединениях, мы провели низкотемпературные мессбауэровские измерения при температуре кипения жидкого азота для одного из образцов с $\text{Ln} = \text{Ce}$ (табл. 2). Как видно из таблицы, секстет $S4$ исчез, но появился новый секстет, условно обозначенный SX . Кроме того, появился также и дублет, обозначенный нами DX . Изомерные сдвиги всех составляющих

спектра, как и в спектрах, полученных при комнатной температуре, соответствуют катионам Fe^{3+} [9].

Отсутствие явно выраженного парамагнитного дублета в спектрах, полученных при комнатной температуре, и появление его вместе с дополнительным секстетом в спектре, измеренном при температуре 80 К, могут быть объяснены возникновением при таких температурах принципиально другой магнитной микроструктуры, где существуют некоторые зоны, в которых обменные взаимодействия подавляются в результате каких-либо специфических структурных деформаций. Не исключаются также другие причины такого аномального изменения магнитного упорядочения при понижении температуры.

Таблица 1. Мессбауэровские параметры ортоферритов $\text{LnFe}_{2/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_3$ при комнатной температуре

Компонента	Ln	$H, \cdot 10^6 \text{ A/m}$	$QS, \text{ mm/s}$	$IS, \text{ mm/s}$	$S, \%$	$SC, \%$
S0	La	39.2	-0.03	0.42	12.4	8.8
	Ce	39.2	-0.12	0.43	10.8	
	Pr	38.8	-0.13	0.41	12.8	
	Nd	38.8	-0.18	0.40	10.5	
S1	La	38.5	0.00	0.46	24.8	26.3
	Ce	38.5	-0.07	0.48	26.2	
	Pr	38.0	-0.10	0.45	24.0	
	Nd	38.1	-0.08	0.44	25.8	
S2	La	37.7	0.03	0.49	28.3	32.9
	Ce	37.7	-0.06	0.51	28.6	
	Pr	37.3	-0.05	0.50	30.0	
	Nd	37.3	-0.07	0.47	34.6	
S3	La	37.0	0.03	0.52	23.7	21.9
	Ce	37.0	-0.03	0.55	24.2	
	Pr	36.3	-0.05	0.52	25.0	
	Nd	36.4	-0.06	0.52	20.4	
S4	La	35.8	0.04	0.56	10.8	8.2
	Ce	35.8	-0.04	0.57	10.2	
	Pr	34.7	-0.06	0.54	8.1	
	Nd	34.9	-0.01	0.57	8.8	

Примечание. Погрешность не более: H (локальное магнитное поле) — $0.1 \cdot 10^6 \text{ A/m}$, QS (квадрупольное расщепление) — 0.04 mm/s , IS (изомерный сдвиг здесь и далее относительно $\alpha\text{-Fe}$) — 0.02 mm/s , S (относительная интенсивность компоненты) — 3% , SC (рассчитанная интенсивность компоненты) — 0.05% .

Таблица 2. Мессбауэровские параметры $\text{CeFe}_{2/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_3$ при 80 К

Компонента	$H, \cdot 10^6 \text{ A/m}$	$QS, \text{ mm/s}$	$IS, \text{ mm/s}$	$S, \%$
S0	43.7	-0.23	0.60	11
S1	42.0	0.13	0.54	32
S2	41.5	0.05	0.65	25
S3	40.2	-0.17	0.76	13
SX	24.6	-0.00	0.33	11
DX	—	0.27	0.45	8

Примечание. Обозначения погрешности те же, что и в табл. 1.

Исследование оксидов со структурой типа 4–1–5 $\text{Pr}_4\text{BaCu}_4\text{FeO}_{13-\delta}$ и 8–8–20 $\text{Ln}_{8-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_{8-x}\text{Fe}_x\text{O}_{20}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$; $y = 1.6-4, x = 1.6-3$)

Кристаллические структуры типа 4–1–5 и 8–8–20 представляют собой взаимосвязанные цепочки октаэдров CuO_6 и квадратных пирамид CuO_5 , простирающихся вдоль оси c . Отличие структур состоит в способе соединения структурных многогранников, а также наличием в структуре 8–8–20 цепочек из плоских квадратных групп. Редкоземельные и щелочные элементы располагаются в межполиэдровых пустотах: статистически в структуре 8–8–20 и упорядоченно в структуре 4–1–5. Более того, в структуре 4–1–5 отношение La/Ba фиксировано.

На рис. 2 приведены мессбауэровские спектры исследуемых соединений со структурой 4–1–5, полученные при комнатной температуре. По величине ИС ($0.19-0.37 \pm 0.02 \text{ mm/s}$) видно, что все железо находится в состоянии Fe^{3+} [9]. В основном (61–69%) железо распределено по октаэдрам структуры 4–1–5. Остальная часть атомов Fe^{3+} занимает пирамидальные позиции [6].

Исследованные купраты $\text{Ln}_{8-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_{8-x}\text{Fe}_x\text{O}_{20}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) в зависимости от x имеют

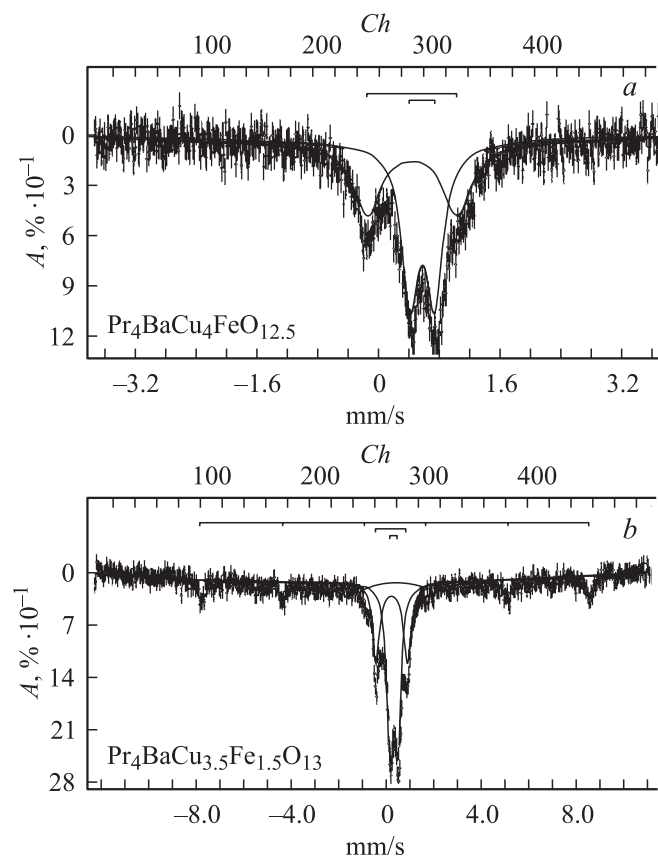


Рис. 2. Мессбауэровские спектры оксидов 4–1–5, калибровка шкалы относительно нитропрусида натрия (а), α -Fe (b).

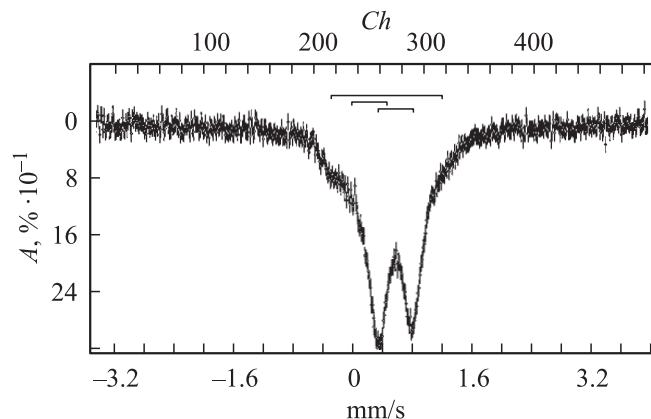


Рис. 3. Мессбауэровский спектр перовскита типа 8–8–20 $\text{La}_{4.5}\text{Sr}_{3.5}\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{O}_{20}$ (калибровка шкалы относительно нитропрусида натрия).

различные спектры: состоящие только из дублетов и имеющие наряду с парамагнитными компонентами магнитные [6,7]. При комнатной температуре спектры всех образцов содержат три дублета и для указанных случаев несколько секстетов [6].

Спектры кислороддефицитных перовскитоподобных оксидов $\text{La}_4\text{Sr}_4\text{Cu}_5\text{Fe}_3\text{O}_{20}$ и $\text{La}_{4.5}\text{Sr}_{3.5}\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{O}_{20}$ (рис. 3) содержат три парамагнитных дублета D_1 (8–9%), D_2 (69–73%) и D_3 (19–22%) [6,7], соответствующих трем неэквивалентным положениям ионов железа. В соответствии с изомерными сдвигами дублеты D_1 и D_2 приписаны ионам Fe^{3+} ($0.21 \pm 0.04 \text{ mm/s}$), D_3 — ионам Fe^{4+} ($-0.02 \pm 0.04 \text{ mm/s}$). Значения КР этих дублетов позволяют отнести первый дублет к ионам железа в пирамидальных позициях ($1.40-1.50 \pm 0.12 \text{ mm/s}$), а остальные — к ионам железа в октаэдрах ($0.42-0.51 \pm 0.07 \text{ mm/s}$) в соответствии с симметрией этих позиций.

Образец $\text{La}_{6.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Cu}_{6.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_{20}$ имеет мессбауэровский спектр, представленный как суперпозиция шести секстетов ($\approx 81\%$) и трех дублетов ($\approx 9\%$) [7]. Последние аналогичны дублетам образцов $\text{La}_4\text{Sr}_4\text{Cu}_5\text{Fe}_3\text{O}_{20}$ и $\text{La}_{4.5}\text{Sr}_{3.5}\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{O}_{20}$. Все секстеты характерны октаэдрическому окружению Fe^{3+} (КР = $0.02-0.16 \pm 0.07 \text{ mm/s}$, ИС = $0.40-0.43 \pm 0.04 \text{ mm/s}$, $H = 14.5-38.0 \pm 0.2 \cdot 10^6 \text{ A/m}$). Параметры одного из секстетов (КР = $-0.06 \pm 0.07 \text{ mm/s}$, ИС = $0.43 \pm 0.04 \text{ mm/s}$, $H = 41.6 \pm 0.2 \cdot 10^6 \text{ A/m}$, $29 \pm 4\%$) являются характерными для оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [10] (видимо, не прореагировавшего при синтезе). Остальные же секстеты относятся к ионам железа с различным числом аналогичных ионов в ближайшем окружении.

Для соединения $\text{La}_{4.5}\text{Sr}_{3.5}\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{O}_{20}$ также были проведены низкотемпературные исследования. На спектре, полученном при температуре кипения жидкого азота ($\approx 80 \text{ K}$), видно слабое проявление магнитной структуры, дублеты все еще являются основными составляющими спектра. Достоверно выделить магнитные компоненты не представляется возможным. Можно лишь от-

Таблица 3. Характерные значения мессбауэровских параметров исследуемых празеодимовых перовскитов со структурой 8–8–20

Компонента	$IS, \text{mm/s}$	$QS, \text{mm/s}$	$H, \cdot 10^6 \text{ A/m}$	$W, \text{mm/s}$
D_1	$0.24-0.26 \pm 0.08$	$1.34-1.56 \pm 0.17$	–	$0.43-0.52 \pm 0.23$
D_2	$0.28-0.31 \pm 0.05$	$0.45-0.49 \pm 0.08$	–	$0.20-0.31 \pm 0.03$
D_3	$0.11-0.13 \pm 0.06$	$0.48-0.49 \pm 0.09$	–	$0.32-0.50 \pm 0.18$
$S_1 \div S_5$	$0.30-0.38 \pm 0.03$	$-0.37-0.25 \pm 0.07$	$15.1-35.0 \pm 0.3$	$0.20-0.52 \pm 0.11$

Примечание. W — полуширина линии на половине ее высоты.

метить, что по характеру расположения возможные секстеты отвечают ионам Fe^{3+} с октаэдрическим кислородным окружением. Процентное содержание компонент D_1 и D_3 остается практически неизменным (7 и 21% соответственно). Изменяется (уменьшается примерно на треть) только площадь дублета D_2 , соответствующего октаэдрическому окружению ионов Fe^{3+} , т.е. магнитное упорядочение происходит именно в части этих узлов.

Спектр соединения $\text{Pr}_{4.4}\text{Sr}_{3.6}\text{Cu}_{5.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_{20}$ состоит из трех дублетов, которые, так же как и в лантановой серии, сохраняются в спектрах всех празеодимовых образцов. Поскольку данный оксид обладает наибольшим содержанием железа в своей серии и не вызывает подозрений на неоднородность, можно говорить о том, что предел замещений x для серии с Pr смещается в большую сторону по сравнению с предыдущей серией. Выделенные дублеты в спектре образца $\text{Pr}_{4.4}\text{Sr}_{3.6}\text{Cu}_{5.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_{20}$ аналогичны дублетам лантановых купратов (табл. 3).

Спектры образцов $\text{Pr}_{4.8}\text{Sr}_{3.2}\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{O}_{20}$ и $\text{Pr}_{5.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cu}_{6.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_{20}$ [8] содержат секстеты с параметрами, характерными для катионов Fe^{3+} в октаэдрическом окружении и вышеуказанные дублеты (табл. 3).

Мессбауэровский спектр образца $\text{Nd}_{4.8}\text{Sr}_{3.2}\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{O}_{20}$ [8] состоит из нескольких секстетов ($KP = -0.36-0.24 \pm 0.10 \text{ mm/s}$, $IS = 0.29-0.32 \pm \pm 0.05 \text{ mm/s}$, $H = 17.9-34.3 \pm 0.2 \cdot 10^6 \text{ A/m}$) и трех дублетов, характерных, за исключением компоненты D_3 , для катионов Fe^{3+} . Параметры спектра показывают, что около 5% ионов железа имеют пирамидальное окружение (дублет D_1), а остальные ионы железа распределены по октаэдрическим позициям [7]. Мессбауэровский спектр $\text{Nd}_{5.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cu}_{6.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_{20}$ также показывает наличие магнитных компонент.

Таким образом, можно выделить общие для всех трех серий особенности спектров (катионного распределения), связанные с произведенными замещениями. По значениям изомерных сдвигов все компоненты отвечают ионам Fe^{3+} , за исключением дублета D_3 , который соответствует ионам Fe^{4+} [9]. Судя по значениям KP и относительной площади компонент, большая часть железа располагается в октаэдрах структуры (все секстеты и дублеты D_2 и D_3), остальная часть (D_1) соответствует квадратному пирамидальному окружению катионов железа. Наличие катионов Fe^{4+} вполне вероятно из-за смешанной валентности меди в этих соединениях.

Наличие секстетов можно объяснить присутствием в образцах областей с повышенным содержанием железа. Разница квадрупольных расщеплений секстетов обусловлена разной степенью искажения октаэдров, имеющих различное число ионов меди во второй координационной сфере.

Преимущественное занятие катионами железа октаэдрических позиций в образцах обоих типов структуры перовскита вполне понятно, так как, входя в данную структуру, оно замещает медь в состоянии Cu^{3+} , которая располагается в октаэдрах [3]. По полученным данным видно, что компонента, соответствующая пирамидальному окружению катионов железа, присутствует в спектрах образцов всех серий (3–16%) независимо от относительного содержания замещающего металла, т.е. даже в тех соединениях, где железо могло бы полностью располагаться в октаэдрических позициях.

Присутствие малого количества ионов железа в пирамидальных позициях может объясняться либо частичным разупорядочением железа, что привело бы к его пирамидальной координации, либо кислородным недостатком в CuO_6 октаэдрах [11]. Исследование методом нейтронной дифракции подобных купратов с дефицитом кислорода $(\text{La,Sr})_8\text{Cu}_{8-x}\text{Fe}_x\text{O}_{20}$ показывает высокую стабильность кислородной структуры, на которую замещение железом не влияет и оставляет фиксированной „ O_{20} “. Из этого видно, что наблюдаемые по данным мессбауэровской спектроскопии пирамидальные координации не являются следствием кислородного дефицита, а существуют благодаря частичному распределению железа из октаэдрических в пирамидальные позиции [12].

Обнаружено, что с уменьшением концентрации атомов железа возникает магнитное упорядочение. Появление секстетов в мессбауэровских спектрах соединений 8–8–20 при уменьшении концентрации железа x наблюдалось для всех трех исследуемых серий: лантановой, празеодимовой и неодимовой. Примечательно, что магнитную структуру образуют только те атомы железа, которые располагаются в октаэдрах.

Таким образом, при малых концентрациях железа его атомы образуют равномерно распределенные кластеры, т.е. в структуре образуются области, где замещение меди железом повышенное. В этих областях происходит магнитное упорядочение атомов железа, обуславливающее наличие магнитных компонент в спектрах образцов. При увеличении концентрации магнитных атомов в

Таблица 4. Мессбауэровские параметры исследуемых соединений со структурой 1–2–3

Компонента	$IS, \text{mm/s}$	$QS, \text{mm/s}$	$W, \text{mm/s}$
D_1	$0.06-0.08 \pm 0.03$	$1.94-2.01 \pm 0.04$	$0.20-0.27 \pm 0.07$
D_2	$0.09-0.13 \pm 0.03$	$1.66-1.82 \pm 0.04$	$0.35-0.40 \pm 0.07$
D_3	$-0.06-0.03 \pm 0.03$	$0.55-0.77 \pm 0.04$	$0.48-0.52 \pm 0.07$
D_4	$0.27-0.38 \pm 0.03$	$0.48-0.85 \pm 0.04$	$0.20-0.35 \pm 0.07$

образце происходит более равномерное распределение железа по структуре.

Таким образом, результаты исследований рассмотренных групп перовскитоподобных соединений свидетельствуют о том, что ионы железа являются в них не столько индикаторами структурных состояний, сколько элементами, во многом определяющими структурное и магнитное упорядочение.

Исследование оксидов со структурой типа 1–2–3 $YBa_{2-y}La_yCu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ и $Y_{1-y}Ca_yBa_{2-y}La_yCu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ ($y = 0.25, 0.5; x = 0.06, 0.12; \delta \approx 0.05$)

Исходный состав $YBa_2Cu_3O_7$ имеет медный остов, состоящий из двух слоев пирамид $Cu(2)O_5$, связанных через общие вершины с квадратами $Cu(1)O_4$. Элементарная ячейка имеет ромбическую симметрию, при заполнении позиций атомов $O(1)$ и $O(5)$ на 50% структура становится тетрагональной. Обе формы отвечают состоянию окисления меди Cu^{2+} в CuO_5 пирамидах и Cu^{3+} в CuO_4 квадратах.

Вид мессбауэровских спектров (при комнатной температуре) для некоторых из исследуемых оксидов 1–2–3 приведен на рис. 4. В табл. 4 приведены полученные параметры мессбауэровских спектров [7] твердых растворов $YBa_{2-y}La_yCu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ и $Y_{1-y}Ca_yBa_{2-y}La_yCu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ ($y = 0.25, 0.5; x = 0.06, 0.12; \delta \approx 0.05$). В мессбауэровских спектрах всех образцов магнитное сверхтонкое расщепление резонансных линий отсутствует. Спектры представляют собой суперпозицию по крайней мере четырех парамагнитных дублетов D_1, D_2, D_3 и D_4 различной интенсивности, соответствующих четырем неэквивалентным положениям атомов железа в структуре. Предполагается, что железо замещает медь только в позициях $Cu(1)$, принимая различные координации: плоские квадраты, квадратные пирамиды и октаэдры.

По значениям КР выделенные дублеты соотносятся с кристаллографическими позициями следующим образом. Компоненты D_1 и D_2 принадлежат атомам железа в узлах $Cu(1)$, имеющим соответственно координацию плоского квадрата (координационное число (к.ч.) = 4) и квадратной пирамиды (к.ч. = 5) [13,14]. Дублет D_3 может принадлежать ионам железа, имеющим координацию октаэдра в узлах $Cu(1)$ [15] либо располагающимися в области доменных границ [15,16].

Все вышерассмотренные компоненты, по всей вероятности, принадлежат ионам Fe^{4+} [9,17]. Компонента D_4 имеет заметно большую величину ИС, поэтому мы предположили, что она принадлежит ионам железа Fe^{3+} . Судя по значению КР, данные атомы имеют октаэдрическую координацию в узлах $Cu(1)$.

Образцам с большим содержанием лантана характерно увеличение доли высококоординированных узлов (к.ч. > 4). Это можно объяснить тем, что в результате замещения катионов Ba^{2+} катионами La^{3+} для сохранения электронейтральности происходит дозаполнение кислородных позиций $O(5)$ [18].

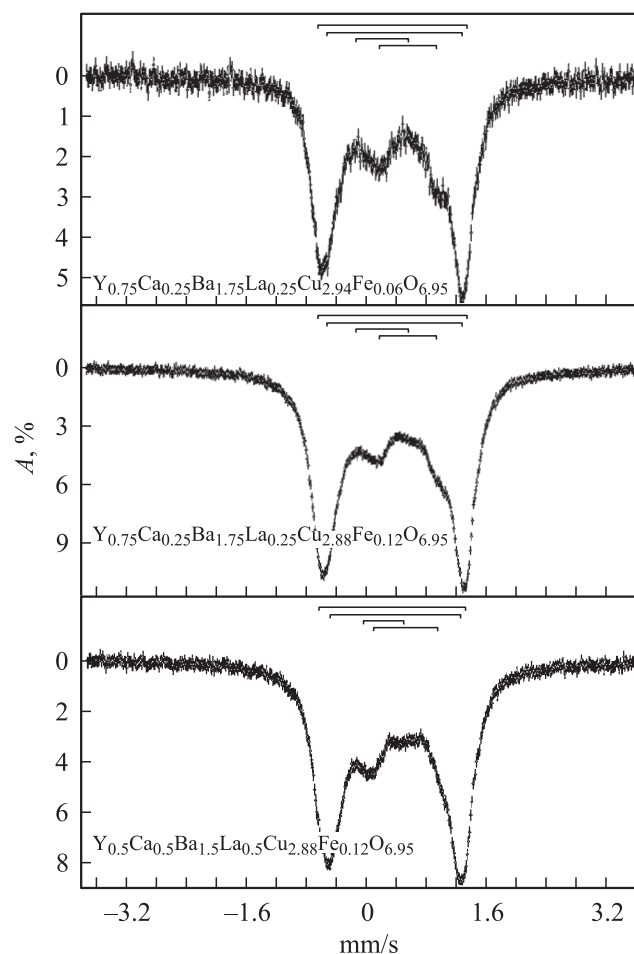


Рис. 4. Мессбауэровские спектры исследуемых кальцийсодержащих оксидов типа 1–2–3 (калибровка шкалы относительно нитропруссиды натрия).

В кальцийсодержащих образцах суммарная площадь дублетов D_3 и D_4 (т.е. доля атомов железа с октаэдрическим окружением) остается постоянной (32–33%), возрастая (за счет компоненты D_3) при переходе к не содержащим кальций образцам. Также в кальциевых образцах заметно возрастание „пирамидальной“ составляющей. Таким образом, в кальциевых образцах имеется определенное ограничение на возникновение структурных октаэдров в позициях Cu(1). Оно может быть обусловлено ограниченным числом атомов кислорода, способных покинуть свои места вокруг Cu узлов и перейти в узлы, занятые Fe, либо геометрическим фактором самой структуры, когда она физически неспособна существовать при большем количестве структурных октаэдров.

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что все железо располагается в Cu(1) узлах кристаллической решетки 1–2–3, что по большей части обусловлено малой его концентрацией, принимая различные кислородные координации. При таких сложных замещениях (когда происходит замещение по всем катионным позициям) Fe обладает к.ч. = 6 даже при малых концентрациях (0.06 и 0.12), причем относительное содержание данного типа узлов остается постоянным в кальцийсодержащих образцах. Замещение любого из катионов приводит к сокращению числа атомов железа, имеющих квадратное кислородное окружение. Катионы лантана способствуют росту количества ионов железа с к.ч. > 4, кальций сдерживает рост „октаэдрических“ узлов. Также полученные данные могут быть подтверждением ранее высказанного предположения [18,19] о распределении La^{3+} и Ca^{2+} одновременно по Y и Ba позициям. Поскольку Ca в отличие от La, располагается в позициях Ba и имеет одинаковую с ним степень окисления, то он не будет способствовать притоку дополнительного кислорода в Cu(1) позиции, тем самым сдерживая рост количества высококоординированных узлов примеси.

Выводы

Таким образом, проведенные нами исследования показали следующее.

1) Магнитное упорядочение катионов железа (при комнатной температуре) во всех исследуемых оксидах со структурами, производными от перовскита, возникает только в октаэдрических позициях.

2) В оксидах 8–8–20 уменьшение концентрации железа приводит к усилению магнитного упорядочения.

3) В исследуемых ортоферритах и оксидах 4–1–5 железо находится только в виде Fe^{3+} , в кислороддефицитных соединениях типа 8–8–20 и 1–2–3 — в смешанном валентном состоянии $Fe^{3+}-Fe^{4+}$.

4) В исследуемых ортоферритах катионы Fe и Mo статически распределены по октаэдрическим позициям структуры; в соединениях типа 4–1–5 и 8–8–20

независимо от концентрации железа наряду с октаэдрическими позициями частично располагается и в пирамидальных; в оксидах типа 1–2–3 железо замещает медь только в позициях Cu(1), обладая различными кислородными координациями от плоского квадрата до октаэдра.

Работа выполнена при поддержке грантов НИОКР РТ 06–6.1–142, CRDF (REC-007), НШ-1708.2003.2.

Список литературы

- [1] Базуев Г.В., Зубков В.Г., Швейкин Г.П. // ЖНХ. 1996. Т. 41. № 12. С. 2000–2005.
- [2] Базуев Г.В., Лукин Н.В., Красильников Н.В. и др. // ЖНХ. 1999. Т. 44. № 3. С. 341–346.
- [3] Базуев Г.В., Лукин Н.В., Кирсанов Н.А. и др. // СФХТ. 1993. Т. 6. № 8. С. 1663–1670.
- [4] Швейкин Г.П., Губанов В.А., Фотиев А.А., Базуев Г.В., Евдокимов А.А. Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников. М.: Наука, 1990. 240 с.
- [5] Башкиров Ш.Ш., Зарипова Л.Д., Чупахина Т.И. и др. // Сб. тр. V Всероссийской науч. конф. „Оксиды. Физико-химические свойства“. Екатеринбург, 2000. С. 82–85.
- [6] Башкиров Ш.Ш., Валиуллин А.А., Зарипова Л.Д. и др. // Изв. АН. Сер. Физическая. 2001. Т. 65. № 7. С. 962–964.
- [7] Башкиров Ш.Ш., Валиуллин А.А., Зарипова Л.Д. и др. // Электронный журнал „Исследовано в России“. 2004. С. 252–261. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/025.pdf>.
- [8] Башкиров Ш.Ш., Валиуллин А.А., Зарипова Л.Д. и др. // Юбилейный сб. избранных трудов членов АН РТ. Казань: Фолиантъ, 2002. С. 51–59.
- [9] Menil F. // J. Phys. Chem. Solids. 1985. Vol. 46. N 7. P. 763–789.
- [10] Химические применения мессбауэровской спектроскопии / Под ред. В.И. Гольданского. М.: Мир, 1970. 502 с.
- [11] Genouel R., Michel C., Nguyen N. et al. // J. Solid State Chem. 1995. Vol. 115. P. 469–475.
- [12] Genouel R., Michel C., Raveau B. // Chem. Mater. 1995. Vol. 7. P. 2181–2184.
- [13] Любутин И.С., Терзиев В.Г., Лучко С.В. и др. // СФХТ. 1992. Т. 5. № 10. С. 1842–1854.
- [14] Любутин И.С., Терзиев В.Г., Морозов О.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 52. Вып. 10. С. 1146–1150.
- [15] Евстохина И.А., Бойдаченко И.В., Тымчук О.В. и др. // СФХТ. 1992. Т. 5. № 12. С. 2280–2286.
- [16] Шабашов В.А., Сагарадзе В.В., Голиков А.Г. и др. // СФХТ. 1993. Т. 6. № 5. С. 1043–1049.
- [17] Стукан Р.А., Прусаков В.Е., Книжник А.Г. и др. // СФХТ. 1991. Т. 4. № 12. С. 2368–2373.
- [18] Базуев Г.В., Кирсанов Н.А., Келлерман Д.Г. // СФХТ. 1991. Т. 4. № 6. С. 1187–1193.
- [19] Базуев Г.В., Швейкин Г.П., Кирсанов Н.А. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 1. С. 131–135.