

На правах рукописи

Зайцева Наталья Анатольевна

Зайцева

КВАЗИОДНОМЕРНЫЕ ОКСИДЫ СЕМЕЙСТВА



(A=Ca, Sr, Ba; A'=Mg, Zn, Ni, Cu).

специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург 2006

Работа выполнена в институте химии твердого тела Уральского отделения Российской Академии Наук.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Базуев Геннадий Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Зуев Михаил Георгиевич.
кандидат химических наук, доцент Слепухин Виталий Константинович.

Ведущая организация: Уральский государственный университет им. А.М.Горького

Защита диссертации состоится 19 мая 2006 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.004.01 при Институте химии твердого тела Уральского отделения Российской Академии Наук по адресу:
620041, Екатеринбург, ул. Первомайская 91, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УРО РАН

Автореферат разослан 18 апреля 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Штин А.П.

Общая характеристика работы

Актуальность работы Сложные оксиды марганца с перовскитоподобной кристаллической структурой широко используются в качестве модельных объектов в физике и химии твердого тела. Результаты исследования электрических, каталитических и магнитных свойств манганитов позволяют рекомендовать их для использования в качестве элементов магнитной памяти, сенсоров, кислородных мембран, электродных материалов высокотемпературных топливных элементов, катализаторов дожигания выхлопных газов. Стабильный интерес ученых к сложным оксидам с перовскитоподобной структурой обусловлен как огромной вариативностью демонстрируемых свойств, так и композиционной гибкостью, позволяющей этой структуре принимать почти каждый элемент периодической таблицы. Широкие возможности замены структурных единиц представляют большие перспективы для поиска новых сред для разнообразных практических приложений.

Перовскитоподобные сложные оксиды семейства $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ со структурой, родственной структуре Sr_4PtO_6 с одной стороны и $2H-BaMnO_3$ с другой, привлекли пристальное внимание ученых из-за наличия в кристаллической структуре цепей полиэдров параллельных оси c , что способствует формированию высокоанизотропных физических, в частности, магнитных свойств.

В $2H$ -гексагональной структуре цепи полиэдров составлены октаэдрами BO_6 , в то время как в Sr_4PtO_6 один октаэдр чередуется с одной тригональной призмой (рис.1)

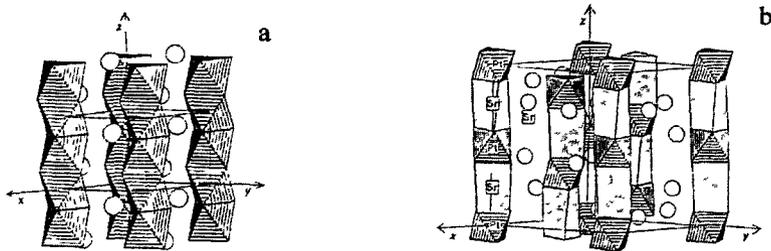


Рис. 1. Кристаллические структуры $2H-BaMnO_3$ (a) и Sr_4PtO_6 (b).

В литературе эти соединения получили название квазиодномерных из-за коротких расстояний металл-металл вдоль цепи, не приводящих, однако, к металлическому связыванию. При этом наиболее сильные катион-катионные взаимодействия можно ожидать вдоль цепи соединенных общими гранями октаэдров, а наличие крупных катионных призм в цепи предположительно ослабляет эти взаимодействия. Следовательно, должна

существовать возможность контролировать химический состав и электронные свойства соединений, варьируя соотношение призм и октаэдров в цепях полиэдров.

Наиболее широко изученными материалами, принадлежащими семейству $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$, являются сложные оксиды металлов платиновой группы: платины, иридия, родия и рутения [1]. В 1998 году в работе [2] было впервые показано, что к данному семейству относятся марганецсодержащие оксиды состава Ca_3AMnO_6 ($A = Ni, Cu, Zn$). В дальнейшем было установлено, что марганец образует и другие соединения из данного семейства. Таким образом, представляется перспективным исследование квазиодномерных манганатов, поскольку марганцевые перовскиты и перовскитоподобные соединения на их основе демонстрируют целый комплекс полезных свойств.

Целью работы являлось получение новых соединений, принадлежащих семейству $A_{3n+3m}A'_nMn_{3m+n}O_{9m+6n}$, где $A=Ca, Sr, Ba$; $A'=Mg, Zn, Ni, Cu$, выяснение закономерностей их образования, особенностей строения и установление корреляций между химическим составом, кристаллической структурой и магнитными свойствами. Для достижения поставленной цели необходимо было решить ряд конкретных задач:

- исследовать влияние размера катиона в позиции А на стабильность соединений $A_{3n+3m}A'_nMn_{3m+n}O_{9m+6n}$; изучить последовательность фазовых превращений, предшествующих образованию квазиодномерных манганатов; определять кристаллическую структуру выделенных фаз;
- методами магнетохимии и электронного парамагнитного резонанса исследовать магнитные свойства полученных сложных оксидов, а также зависимость магнитного поведения от состава и кристаллической структуры.

Научная новизна.

1. Впервые получены квазиодномерные соединения $Sr_4A'Mn_2O_9$ ($A'=Mg, Zn$), $Ba_5A'Mn_3O_{12}$ ($A'=Mg, Zn, Cu, Ni, Co$), $Ba_6A'Mn_4O_{15}$ ($A'=Mg, Ni$), $Ba_7A'Mn_5O_{18}$ ($A'=Mg, Zn, Ni$), $Ba_8MgMn_6O_{21}$, $Ba_9MgMn_7O_{24}$, что позволило значительно расширить состав и получить новые данные о кристаллическом строении и магнитных свойствах нового семейства квазиодномерных оксидов $A_{3n+3m}A'_nMn_{3m+n}O_{9m+6n}$.
2. Синтезирована новая фаза со структурой Раддлсдена-Поппера состава $Sr_3ScMnO_{6.5}$, изучены ее структурные и магнитные характеристики.
3. Выявлена возможность трансформации структуры квазиодномерных оксидов семейства $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ в структуру, характерную для гомологического ряда Раддлсдена-Поппера $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$. Переходы могут быть как концентрационными, при которых введение другого катиона в позицию А, А' или В стабилизирует иной структурный тип, а

также температурным, при котором соединения одинакового состава имеют при разных температурах различную модификацию. Температурный переход из квазиодномерной структуры в структуру Раддлсдена-Поппера обнаружен в кобальтите $\text{Sr}_3\text{ScCoO}_6$.

4. В системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{SrO} - \text{MnO}_2$ обнаружено существование фаз, кристаллизующихся в структуре $\text{Sr}_{12}\text{Ni}_7\text{O}_{27}$.
5. Методами магнетохимии и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показано, что в оксидах $\text{A}_{3n+3m}\text{A}'_n\text{Mn}_{3m+n}\text{O}_{9m+6n}$ марганец находится в степени окисления +4, а катионы A' – двухвалентны. Между парамагнитными катионами в соединениях возможны как одномерные, так и трехмерные обменные взаимодействия, причем различия в характере антиферромагнитного связывания, и температуре, при которой они наблюдаются, зависят от соотношения внутри- и междошечных магнитных взаимодействий
6. Методом ЭПР обнаружено, что в твердых растворах $\text{Ca}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{MnO}_6$ при замещении немагнитного иона цинка на магнитный ион меди в цепочках марганец – медь – марганец при температуре близкой к комнатной появляется слабое антиферромагнитное упорядочение ионов, не зафиксированное никакими другими методами, в этих соединениях также обнаружен эффект «молчания ЭПР» от ионов Cu(II) , предположительно связанный с плоскоквадратной координацией этих ионов.

Практическая значимость работы. Сумма результатов по исследованию квазиодномерных материалов гомологической серии $\text{A}_{3n+3m}\text{A}'_n\text{Mn}_{3m+n}\text{O}_{9m+6n}$ может быть использована в качестве материалов для научных и прикладных исследований, учебном процессе в вузах. Можно прогнозировать получение новых материалов с перспективными магнитными свойствами, оптимизировать эти свойства.

Работа выполнена в лаборатории химии редких элементов ИХТТ УрО РАН в соответствии с планом НИР (гос. регистрация 01.99.0007014, 1999-2003 гг), а также по Программе фундаментальных исследований Российской АН «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе» (секция «Неорганическая химия») в рамках проекта «Низкоразмерные и неупорядоченные сложные оксиды семейств $\text{A}_{3n+3}\text{A}'_n\text{Mn}_{n+3}\text{O}_{6n+9}$ и $\text{Ln}_2\text{A}'_{1-x}\text{M}_x\text{O}_7$ (A – щелочноземельные, A' – 3d – элементы, Ln – редкоземельные элементы, M – Mo, Re)», 2004-2005 гг.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на Втором семинаре СО-УрО РАН «Термодинамика и неорганические материалы». (г.Новосибирск, 2001), VIII Всероссийском совещании по высокотемпературной химии силикатов и оксидов (г.Санкт-Петербург, 2002), Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства

оксидов». (г.Сочи, 2003), Третьем семинаре СО РАН – УрО РАН по термодинамике и материаловедению (г.Новосибирск, 2003), Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (г.Сочи, 2004), международной конференции «Solid State Chemistry 2004» (Прага, 2004), конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы 2004» (Екатеринбург, 2004), всероссийской конференции «Менделеевские чтения» (г.Тюмень, 2005).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 20 работ, в том числе, 8 статей в центральной печати, 3 статьи в сборнике и 9 тезисов докладов российских и международных конференций.

Структура и объем работы Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы и приложения. Материал изложен на 120 страницах, куда входят 46 рисунков и 16 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 192 наименования.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, поставлена цель исследования, отмечено научное и прикладное значение работы.

В первой главе рассмотрены структурные особенности опубликованных в настоящее время квазиодномерных перовскитоподобных оксидов семейства $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$, где В – элементы подгруппы платины и марганец. Показано, что наиболее частым распределением зарядов по позициям А'/В является соотношение +2/+4. Соотношение зарядов +1/+5 и +3/+3 встречается в соединениях состава $A_3A'BO_6$ и только в тех случаях, когда в тригональной призматической позиции находится либо щелочной (случай +1/+5), либо редкоземельный (случай +3/+3) элемент [1]. Отмечено, что соединения состава $A_3A'BO_{6±δ}$ ($n=1, m=0$) и $A_4A'B_2O_{9±δ}$ ($n=3, m=1$) могут обладать как квазиодномерной структурой, так и структурой Раддлсдена-Поппера, являясь членами серии $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ $n=2$ и $n=3$ соответственно. Специальный раздел посвящен изложению имеющихся в литературе данных о соединениях на основе марганца общего состава $A_{3n+3m}A'_nMn_{3m+n}O_{9m+6n}$. На основании анализа литературных данных сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе дана характеристика объектов исследования и представлено описание основных экспериментальных методик. **Синтез образцов проводили** по стандартной керамической технологии на воздухе. В качестве исходных соединений были

использованы карбонаты CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 квалификации ос.ч., Li_2CO_3 квалификации х.ч., Na_2CO_3 , K_2CO_3 квалификации ч.д.а. и оксиды NiO , Co_3O_4 , ZnO , CuO квалификации ч.д.а., Sc_2O_3 , MnO_2 и MgO , содержащие не менее 99,9 % основного вещества. Контроль за фазовым составом продуктов отжига проводили рентгенографически на Cu K_α -излучении на дифрактометре ДРОН-2. В ряде случаев для рентгеноструктурного анализа использовались рентгенограммы, снятые на дифрактометре STADI-P (STOE). Рентгенограммы образцов обрабатывались по методу полнопрофильного анализа Ритвелда в программе Fullprof 2004. Содержание кислорода в образцах определяли термогравиметрическим анализом (ТГА) при восстановлении в токе водорода при температурах 650-950°C. Микроскопический анализ осуществляли с помощью поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-112 в проходящем желтом свете. Плотности определяли методом пикнометрии в стеклянных пикнометрах объемом 1 мл, в качестве жидкости использовали четыреххлористый углерод. Магнитные характеристики при температурах ниже комнатной были измерены на СКВИД-магнетометре в интервале температур 2-320 К в магнитных полях 0,5 и 5,0 кЭ. Исследовали магнитное поведение образцов, охлажденных как в приложенном, так и нулевом магнитном поле. Зависимость намагниченности от величины магнитного поля была измерена в полях до 50 кЭ. Высокотемпературную магнитную восприимчивость измеряли по методу Фарадея в интервале температур 300-860 К. Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре ERS-200 в трехсантиметровом диапазоне в интервале температур от 77 до 490 К. Состав поверхности некоторых образцов и валентное состояние элементов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре VG ESCALAB МК II. Для возбуждения фотоэмиссии электронов с основных и валентных состояний использовалось немонохроматическое Al K_α -излучение ($E_{h\nu} = 1486.6$ эВ). Вольтамперометрические исследования выполняли с помощью полярографа ПУ-1. Скорость развёртки потенциала составляла 30мВ/с. В качестве индикаторного электрода применяли угольный пастовый электроактивный электрод (УПЭЭ). Электросопротивление литий-содержащих объектов измеряли на спечённых образцах, имеющих форму таблеток диаметром ~15мм и толщиной ~3мм. Измерение проводили с помощью моста переменного тока Р 5083 в диапазоне частот 10^2 - 10^5 Гц в режиме ступенчатого охлаждения с использованием серебряных электродов. Общую электропроводность рассчитывали, исходя из величины электросопротивления, полученной экстраполяцией высокотемпературного участка годографа импеданса на ось активных сопротивлений.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В третьей главе последовательно описаны условия синтеза, данные фазового и термогравиметрического анализа для ряда соединений семейства $A_{3n+3m}A'_nMn_{3m+n}O_{9m+6n}$: $A_3A'MnO_6$, $A_4A'Mn_2O_9$, $A_5A'Mn_3O_{12}$, $A_6A'Mn_4O_{15}$, $A_7A'Mn_5O_{18}$, $A_8A'Mn_6O_{21}$, $A_9A'Mn_7O_{24}$.

Для общего состава $A_3A'MnO_6$ были получены серии твердых растворов $Ca_3Zn_{1-x}Ni_xMnO_6$ и $Ca_3Zn_{1-x}Cu_xMnO_6$, кристаллизующихся в квазиодномерной структуре. Установлено образование ряда твердых растворов $Ca_3Zn_{1-x}Cu_xMnO_6$ на основе Ca_3ZnMnO_6 с гексагональной структурой K_4CdCl_6 ($0 \leq x < 0,75$), и на основе Ca_3CuMnO_6 с триклинной ячейкой типа Ca_3CuMnO_6 . В таблице 1 приведены параметры решеток гексагональных твердых растворов на основе Ca_3ZnMnO_6 . Здесь же даны объемы элементарных ячеек всех изученных образцов твердых растворов индивидуальных соединений, отнесенные к одному моллю (V/z , где z -число молей в одной элементарной ячейке). Уменьшение параметров и объема элементарной ячейки V в пределах твердого раствора на основе Ca_3ZnMnO_6 коррелирует с ионными радиусами Zn^{2+} (0,74 Å) и Cu^{2+} (0,73 Å) для координационного числа 6. Увеличение объема при дальнейшем повышении содержания меди $x \geq 0,75$ свидетельствует о менее плотной упаковке триклинной ячейки. Таким образом, из синтезированных образцов твердых растворов четыре образца имели структуру типа K_4CdCl_6 и лишь один образец состава $Ca_3Cu_{0,75}Zn_{0,25}MnO_6$ имел триклинную структуру типа Ca_3CuMnO_6 (параметры ячейки триклинного $Ca_3Zn_{0,25}Cu_{0,75}MnO_6$, рассчитанные по методу Ритвелда, составляют $a = 8.8353(5)$ Å, $b = 9.1514(7)$ Å, $c = 6.3639(3)$ Å, $\alpha = 90.173(4)$. $\beta = 92.904(5)$, $\gamma = 90.149(6)$ $R_B = 1.77$, $R_I = 2.64$).

Таблица 1. Параметры решеток твердых растворов $Ca_3Zn_{1-x}Cu_xMnO_6$.

Состав	x	a , Å	c , Å	V/z , Å ³
Ca_3ZnMnO_6	0	9.144(3)	10.631(8)	128.32
$Ca_3Zn_{0.95}Cu_{0.05}MnO_6$	0.05	9.141(3)	10.633(4)	128.25
$Ca_3Zn_{0.90}Cu_{0.10}MnO_6$	0.10	9.138(3)	10.635(4)	128.1
$Ca_3Zn_{0.75}Cu_{0.25}MnO_6$	0.25	9.135(2)	10.621(3)	127.9
$Ca_3Zn_{0.50}Cu_{0.50}MnO_6$	0.50	9.122(2)	10.593(3)	127.2
$Ca_3Zn_{0.25}Cu_{0.75}MnO_6$	0.75			127.7
Ca_3CuMnO_6	1.00			128.5

Твердые растворы $Ca_3Ni_{1-x}Zn_xMnO_6$ были получены при температурах 1230-1250°C. По данным рентгенофазового анализа, во всем исследованном интервале составов x происходит образование твердых растворов со структурой типа St_4PtO_6 .

Параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{Ca}_3\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MnO}_6$ (табл. 2) изменяются нелинейно по мере роста x . Предположительно, это связано с частичным разупорядочением катионов никеля и марганца по позициям А' и В, а также частичным вытеснением никеля из позиций А'.

Таблица 2. Параметры решеток твердых растворов $\text{Ca}_3\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MnO}_6$

Состав	x	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$\text{Ca}_3\text{NiMnO}_6$	0	9.122(8)	10.581(1)	762.62
$\text{Ca}_3\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{MnO}_6$	0.1	9.128(5)	10.594(3)	764.53
$\text{Ca}_3\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{MnO}_6$	0.2	9.122(8)	10.587(2)	763.10
$\text{Ca}_3\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{MnO}_6$	0.3	9.117(6)	10.583(1)	761.90
$\text{Ca}_3\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{MnO}_6$	0.5	9.129(3)	10.595(2)	764.74
$\text{Ca}_3\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{MnO}_6$	0.75	9.126(3)	10.600(3)	764.61
$\text{Ca}_3\text{ZnMnO}_6$	1	9.144(3)	10.632(1)	769.9

Оксиды номинального состава $\text{Sr}_3\text{A}'\text{MnO}_6$ ($\text{A}' = \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Zn}$) синтезировали твердофазным способом при постепенном повышении температуры отжига. Для всех полученных образцов рентгенофазовый анализ конечного продукта показал, что основной образовавшейся фазой является $\text{Sr}_4\text{A}'\text{Mn}_2\text{O}_9$, также на рентгенограммах присутствуют пики примесных фаз.

Манганат $\text{Sr}_3\text{ScMnO}_{6\pm\delta}$ был синтезирован наряду с кобальтитом $\text{Sr}_3\text{ScCoO}_{6\pm\delta}$. Указанный кобальтит интересен тем, что его поэтапный твердофазный синтез приводит к образованию фазы Раддлсдена-Поппера ($a = 3,9257(12) \text{ Å}$, $c = 20,830(5) \text{ Å}$, пространственная группа $I4/mmm$) при температуре 1250°C , которая при повторном отжиге при 1100°C переходит в квазиодномерную структуру ($a = 9,5841(12) \text{ Å}$, $c = 10,2191(21) \text{ Å}$, пространственная группа $R-3c$). Этот фазовый переход является обратимым и обусловлен только изменением температуры. Химический состав тестируемого образца остается

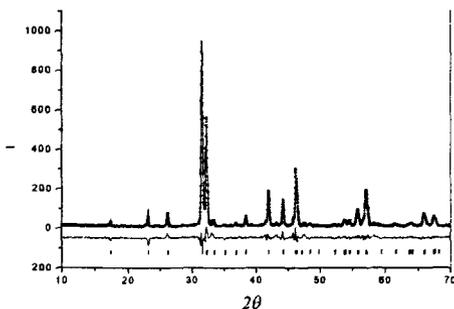


Рис. 2 Дифрактограмма оксида $\text{Sr}_3\text{ScMnO}_6$

неизменным, однако меняются его физико-химические свойства. Структурный переход в $\text{Sr}_3\text{ScCoO}_{6\pm\delta}$ обусловлен только изменением температуры и не сопровождается изменением состава сложного оксида и является уникальным.

Синтез $\text{Sr}_3\text{ScMnO}_{6\pm\delta}$ проводили постадийным отжигом в интервале температур $950-1450^\circ\text{C}$. Установлено, что образование однофазного продукта, кристаллизующегося в

структуре Раддлсдена-Поппера (пространственная группа $I4/mmm$), происходит при температурах 1400-1450°C (рис.2) Повторные отжиги в интервале температур 1000-1200°C приводят к деградации образца, фазового перехода в квазиодномерную структуру не наблюдается. Содержание кислорода, определенное методом восстановления в токе водорода соответствует формуле $Sr_3ScMnO_{6.5}$. Параметры элементарной ячейки $Sr_3ScMnO_{6.5}$ имеют следующие значения: $a=3,9257(3)$ Å, $c=20,4742(2)$ Å, $V=315,530(41)$ Å³ ($R_{Bf}=5,47$, $R_f=4,42$).

Для группы оксидов состава $A_4A'Mn_2O_9$ была поставлена задача исследовать возможности получения новых соединений $Ca_4A'Mn_2O_9$ ($A' = Mg, Zn$), $Sr_4A'Mn_2O_9$ ($A' = Mg, Zn$), $Ba_4A'Mn_2O_9$, ($A' = Mg, Zn, Cu, Ni$). Отжиги соответствующих стехиометрических смесей в широком интервале температур не приводят к образованию соединений $Ca_4MgMn_2O_9$ и $Ca_4ZnMn_2O_9$. Основной фазой в образующихся продуктах реакции является манганит Ca_2MnO_4 . Возможно, $Ca_4CuMn_2O_9$ является единственным квазиодномерным сложным оксидом состава $A_4A'Mn_2O_9$, допускающим нахождение кальция в А-позиции. Образование фазы $Sr_4MgMn_2O_9$ происходит при температуре 1350°C, $Sr_4ZnMn_2O_9$ – при 1250°C. По данным ТГА содержание кислорода в $Sr_4MgMn_2O_9$ практически отвечает стехиометрическому (индекс при кислороде равен 9.01 ± 0.02).

Попытки проиндексировать рентгенограммы соединений $Sr_4MgMn_2O_9$ и $Sr_4ZnMn_2O_9$ на основе гексагональной ячейки $Sr_4Ni_3O_9$ оказались неудачными, хотя набор основных рефлексов в целом соответствовал характерным для указанного никелата. На рентгенограммах полученных соединений были найдены дополнительные рефлексы малой интенсивности, которые не могли быть отнесены к примесным фазам. Было предположено, что причиной этих явлений является структурная несоразмерность изучаемых оксидов вдоль оси c , весьма характерная для квазиодномерных соединений семейства $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ [3]. Структура таких оксидов может быть описана как композитная, содержащая две подъячейки. Первая подъячейка содержит цепочки $(A',Mn)O_3$, вторая – цепочки из Sr-кислородных антипризм. Подъячейки характеризуются одними и теми же значениями параметров a и b ($a=b$), но различными параметрами c' c_1 и c_2 . Параметр c_1 связан с длиной цепочки, образованной катионами Sr^{2+} (Ba^{2+}), а параметр c_2 обусловлен размером подъячейки вдоль $(A',Mn)O_3$ цепочки. Для индексирования рентгенограмм подобных соединений требуется введение четвертого индекса Миллера t . Если отношение c_1/c_2 - рациональное число, структура является соразмерной. Если это отношение – число иррациональное, то структура полученного соединения несоразмерная. Для соразмерных соединений состава $A_4A'B_2O_9$ отношение c_1/c_2 равно $3/2$, для несоразмерных – отличается от этого значения.

Рентгенограммы $\text{Sr}_4\text{MgMn}_2\text{O}_9$ и $\text{Sr}_4\text{ZnMn}_2\text{O}_9$ были проиндицированы нами как несоизмерные (рис. 2) с использованием четырёх индексов Миллера

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + c^2)}{3a^2} + \frac{(l^2 + mc_1/c_2)^2}{c_1^2}$$

полученные параметры имеют значения $a=9.605(4) \text{ \AA}$, $c_1=3.871(2) \text{ \AA}$, $c_2=2.597(2) \text{ \AA}$, $c_1/c_2=1.4906$ для $\text{Sr}_4\text{MgMn}_2\text{O}_9$ и $a=9.586(4) \text{ \AA}$, $c_1=3.910(2) \text{ \AA}$, $c_2=2.599(2) \text{ \AA}$, $c_1/c_2=1.5044$ для $\text{Sr}_4\text{ZnMn}_2\text{O}_9$. Проиндицированная на базе несоизмерной ячейки рентгенограмма $\text{Sr}_4\text{ZnMn}_2\text{O}_9$ приведена на рис. 3.

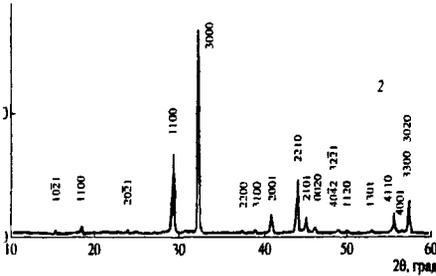


Рис. 3. Рентгенограмма $\text{Sr}_4\text{ZnMn}_2\text{O}_9$

При синтезе $\text{Ba}_4\text{A}'\text{Mn}_2\text{O}_9$ ($\text{A}'=\text{Mg}$, Zn , Ni , Cu) в ходе постадийного отжига имело место образование продукта, дающего типичную для квазиодномерных оксидов рентгенограмму. Однако проиндицировать полученные рентгенограммы аналогично соразмерным или несоизмерным соединениям $\text{Sr}_4\text{A}'\text{Mn}_2\text{O}_9$ не удалось.

Термогравиметрический анализ дал завышенное количество кислорода по сравнению с теоретическим, в результате чего формулы должны записываться как $\text{Ba}_4\text{MgMn}_2\text{O}_{9.83}$, $\text{Ba}_4\text{NiMn}_2\text{O}_{9.88}$ и $\text{Ba}_4\text{CuMn}_2\text{O}_{9.55}$. Это свидетельствует о том, что образовавшиеся сложные оксиды имеют состав, отличный от заданного.

Соединения общего состава $\text{A}_5\text{A}'\text{Mn}_3\text{O}_{12}$, $\text{A}_6\text{A}'\text{Mn}_4\text{O}_{15}$, $\text{A}_7\text{A}'\text{Mn}_5\text{O}_{18}$, $\text{A}_8\text{A}'\text{Mn}_6\text{O}_{21}$, $\text{A}_9\text{A}'\text{Mn}_7\text{O}_{24}$ с кальцием или стронцием в позиции А не образуются. Из барий-содержащих квазиодномерных манганатов были синтезированы несоизмерные $\text{Ba}_6\text{MgMn}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Ba}_6\text{NiMn}_4\text{O}_{15}$ (с параметрами ячеек $a=10.042(3) \text{ \AA}$, $c_1=4.318(1) \text{ \AA}$, $c_2=2.565(1) \text{ \AA}$ и $a=10.044(2) \text{ \AA}$, $c_1=4.308(1) \text{ \AA}$, $c_2=2.551(2) \text{ \AA}$, соответственно), а также ряд описанных в соразмерных ячейках сложных оксидов (табл. 3).

Таблица 3. Параметры элементарных ячеек соединений $\text{Ba}_{3n+3m}\text{A}'_n\text{Mn}_{3m+n}\text{O}_{9m+6n}$:

Соединение	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
$\text{Ba}_5\text{MgMn}_3\text{O}_{12}$	10.09(6)	20.83(5)	1839
$\text{Ba}_5\text{ZnMn}_3\text{O}_{12}$	10.06(8)	20.87(3)	1832
$\text{Ba}_5\text{CuMn}_3\text{O}_{12}$	10.10(5)	20.94(2)	1851
$\text{Ba}_5\text{CoMn}_3\text{O}_{12}$	10.11(4)	20.94(1)	1854
$\text{Ba}_7\text{NiMn}_5\text{O}_{18}$	10,03(1)	30,43(2)	2652
$\text{Ba}_7\text{MgMn}_5\text{O}_{18}$	10,01(8)	30,36(3)	2639
$\text{Ba}_7\text{ZnMn}_5\text{O}_{18}$	10,03(1)	30,33(4)	2643
$\text{Ba}_8\text{MgMn}_6\text{O}_{21}$	10,02(4)	17,63(2)	1534
$\text{Ba}_9\text{MgMn}_7\text{O}_{24}$	10,021(3)	39,994(7)	3478

Отметим, что при поэтапных отжигах стехиометрических смесей оксидов и карбонатов на рентгенограммах первоначально наблюдалось появление пиков соединений

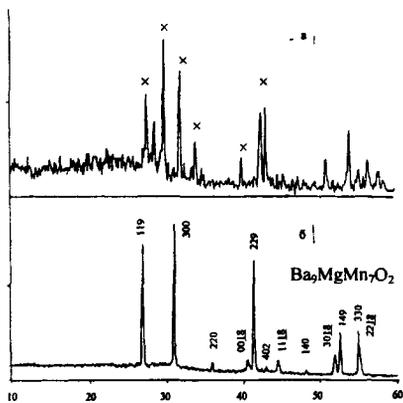


Рис 4. Дифрактограммы продуктов спекания BaCO_3 , MgO и MnO_2 в соотношении 9 1·7 при 1250°C (а) и 1350°C (б), × - $\text{Ba}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$

$\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$ и $\text{Ba}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$, которые исчезали при более высоких температурах (рис.4).

Попытки получения соединений $\text{Ba}_{10}\text{A}'\text{Mn}_8\text{O}_{27}$ ($m=7$, $n=3$) и $\text{Ba}_{11}\text{A}'\text{Mn}_9\text{O}_{30}$ ($m=8$, $n=3$) оказались безуспешными. Таким образом, в ходе проведенных исследований влияния размера катиона в позиции А на стабильность соединений серии $\text{A}_{3n+3m}\text{A}'_n\text{B}_{3m+n}\text{O}_{9m+6n}$ было установлено, что квазиодномерные манганаты состава $\text{A}_3\text{A}'\text{MnO}_6$, состоящие из цепей чередующихся одиночных призм и октаэдров, стабилизируются только в случае $\text{A}=\text{Ca}$. Соединения состава $\text{A}_4\text{A}'\text{Mn}_2\text{O}_9$, структуры

которых построены из верениц полиэдров, где тригональными призмами разделены димеры октаэдров, преимущественно образуются при условии $\text{A}=\text{Sr}$; нами было получено два новых несоизмерных соединения $\text{Sr}_4\text{ZnMn}_2\text{O}_9$ и $\text{Sr}_4\text{MgMn}_2\text{O}_9$. Введение бария в позиции А стабилизирует структуры с большим количеством соединенных общими гранями октаэдров между одиночными тригональными призмами, такие как $\text{A}_6\text{A}'\text{Mn}_4\text{O}_{15}$, $\text{A}_7\text{A}'\text{Mn}_5\text{O}_{18}$, $\text{A}_8\text{A}'\text{Mn}_6\text{O}_{21}$, $\text{A}_9\text{A}'\text{Mn}_7\text{O}_{24}$. Следовательно, для стабилизации квазиодномерных манганатов, структура которых характеризуется равным количеством n последовательно связанных октаэдров в цепях полиэдров между одиночными тригональными призмами, по мере роста величины n необходимо увеличивать расстояние между слоями AO_3 , увеличивая размер катионов в А-позиции.

Для всех полученных нами и описанных выше манганатов бария, принадлежащих сериям $\text{A}_{3n+3m}\text{A}'_n\text{B}_{3m+n}\text{O}_{9m+6n}$, характерной особенностью является то, что в их цепях полиэдров тригональными призмами разделены одинаковые группы октаэдров (димеры, тримеры и др.). Однако существуют структуры и с более сложной последовательностью полиэдров в цепи, в частности, приведенные в литературе $\text{Sr}_{14}\text{A}'_3\text{Mn}_8\text{O}_{33}$ ($\text{A}'=\text{Co}, \text{Cu}$), $\text{Sr}_9\text{Co}_2\text{Mn}_5\text{O}_{21}$ ($\text{A}'=\text{Co}, \text{Ni}$), но во всем интервале температур отжига бариевые соединения аналогичных составов не стабилизируются.

В четвертой главе показано, что в системе Sr-Li-Mn-O получен ряд образцов с практически идентичными рентгенограммами (на рис. 5 приведена рентгенограмма одного

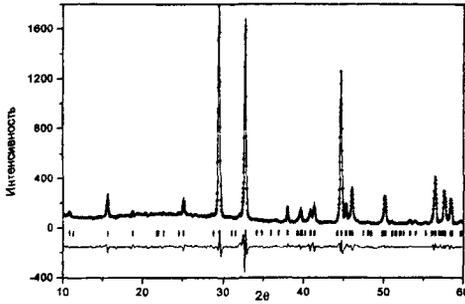


Рис. 5. Рентгенограмма $\text{Sr}_{12}\text{Li}_3\text{Mn}_4\text{O}_{27}$

из этих оксидов - $\text{Sr}_{12}\text{Li}_3\text{Mn}_4\text{O}_{27}$), и набором дифракционных линий, индексируемым на базе гексагональной ячейки типа $\text{Sr}_{12}\text{Ni}_7\text{O}_{27}$.

Какие-либо примеси на рентгенограммах оксидов номинальных составов $\text{Sr}_{10}\text{Li}_3\text{Mn}_4\text{O}_{21}$, $\text{Sr}_{12}\text{Li}_3\text{Mn}_4\text{O}_{27}$, $\text{Sr}_2\text{LiMnO}_4$ зафиксированы не были (содержание кислорода в первых двух оксидах записано в соответствии с формулами, вытекающими из основной формулы $\text{A}_{3n-3m}\text{A}'_n\text{B}_{3m+n}\text{O}_{9m+6n}$, а последнего – исходя из наличия катионов Mn^{4+}). Видно, что $\text{Sr}_{10}\text{Li}_3\text{Mn}_4\text{O}_{21}$ и $\text{Sr}_{12}\text{Li}_3\text{Mn}_4\text{O}_{27}$ должны содержать марганец в нехарактерных для него в данном семействе степенях окисления (+4.75 и +6 соответственно). Это свидетельствует о том, что истинная химическая формула нового соединения в системе Sr-Li-Mn-O отличается от предложенных формул на базе соединений рассматриваемого семейства. Не исключено, что образующееся соединение относится к семейству многослойных гексагональных перовскитов, так как образец состава $\text{Sr}_2\text{LiMnO}_4$ имеет аналогичные рентгенографические характеристики.

Таблица 4. Параметры элементарных ячеек сложных оксидов $\text{Sr}_2\text{LiMnO}_4$, $\text{Sr}_{10}\text{Li}_3\text{Mn}_4\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{12}\text{Li}_3\text{Mn}_4\text{O}_{27}$

Соединение	$a \text{ \AA}$	$c \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	R_B	R_I
$\text{Sr}_{10}\text{Li}_3\text{Mn}_4\text{O}_{19}$	9.482(1)	7.889(1)	614.3(1)	0.899	1.34
$\text{Sr}_2\text{LiMnO}_4$	9.5073(7)	7.8675(7)	615.86(8)	2.12	2.10
$\text{Sr}_{12}\text{Li}_3\text{Mn}_4\text{O}_{27}$	9.4783(4)	7.8861(8)	613.57(5)	2.07	2.07

Близкие значения параметров свидетельствуют в пользу существования в этой части системы Sr-Li-Mn-O соединения, предположительно, с гексагональной ячейкой, состав и возможность отнесения которого к квазиодномерным соединениям требует дальнейшего уточнения. Несколько независимыми методами (ЭПР, РФЭС, магнетометрия) было установлено, что все исследованные образцы содержат четырехвалентный марганец, наличие пятивалентного или трехвалентного марганца с помощью использованных методов доказано не было. Несмотря на квазиодномерное строение и присутствие катионов лития, образцы не продемонстрировали высоких показателей электропроводности. Кроме того, ожидаемой литиевой проводимости не обнаружено.

В пятой главе представлены результаты магнитных исследований манганатов семейства $A_{3n+3m}A'_{n}Mn_{3m+n}O_{9m+6n}$.

Для твердых растворов $Ca_3Zn_{1-x}Ni_xMnO_6$ и $Ca_3Zn_{1-x}Cu_xMnO_6$ были зафиксированы и исследованы изменения магнитных взаимодействий по мере замещения диамагнитного иона цинка на парамагнитные ионы никеля и меди. По данным ЭПР в сложном оксиде Ca_3ZnMnO_6 , содержащем один магнитный ион марганца, наблюдается одиночная симметричная линия лоренцевой формы с $g=1,992$, соответствующая ионам $Mn(IV)$ (конфигурация d^3). Ширина линии не меняется с температурой и составляет 230 Гс. Интегральная интенсивность спектра, величина которой пропорциональна магнитной восприимчивости, убывает при увеличении температуры.

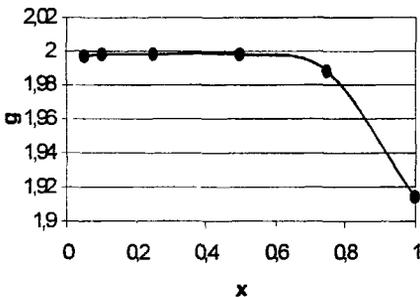


Рис 6 Зависимость величины g-фактора сигнала ЭПР $Mn(IV)$ от содержания меди в твердых растворах $Ca_3Zn_{1-x}Cu_xMnO_6$.

Компоненты g-тензора не меняются в зависимости от состава вплоть до $x=0,75$ (рис.6). Тем не менее, при увеличении концентрации меди ширина линии растет. Это связано с наличием магнитного момента у катиона меди и, как следствие, с увеличением диполь-дипольного взаимодействия между ионами марганца и меди, которое и приводит к уширению линии $Mn(IV)$ (рис.7).

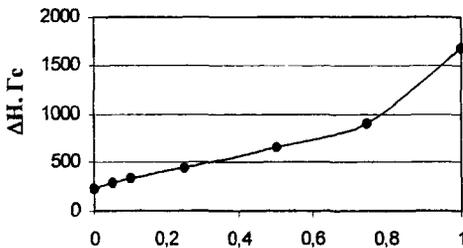


Рис 7 Зависимость ширины линии сигнала ЭПР $Mn(IV)$ от содержания меди в твердых растворах $Ca_3Zn_{1-x}Cu_xMnO_6$.

При замещении немагнитного цинка на магнитный ион меди $Cu(II)$ (d^9) интенсивность наблюдаемых сигналов не меняется с ростом x . Вклад дополнительного сигнала, который можно было бы ожидать за счет ионов $Cu(II)$, не фиксируется. Спектры по-прежнему хорошо описываются одиночной линией лоренцевой формы, которая практически изотропна. Компоненты g-тензора не меняются в зависимости от состава вплоть до $x=0,75$ (рис.6). Тем не менее, при увеличении

Отсутствие сигналов меди аналогично хорошо известному в литературе эффекту «молчания ЭПР». Он неоднократно наблюдался для высокотемпературных сверхпроводящих купратов и их несверхпроводящих аналогов с перовскитоподобной структурой. Одним из вариантов объяснения этого явления может быть предположение о том, что отсутствие сигнала ЭПР $Cu(II)$ обусловлено

релаксационными эффектами, связанными с плоскоквдратной координацией ионов меди. Эти эффекты приводят к уширению сигнала двухзарядной меди до ненаблюдаемости. На основании полученных данных можно предположить, что окружение катионов Cu(II) в твердых растворах $\text{Ca}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{MnO}_6$ плоско-квадратное.

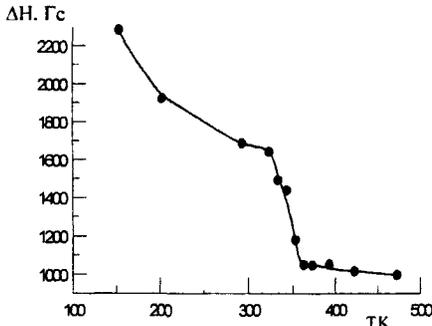


Рис 8 Температурная зависимость ширины линии спектра ЭПР Mn (IV) в $\text{Ca}_3\text{CuMnO}_6$

взаимодействием (180-градусный обмен). Далее идет резкий спад функции, и при $T > 350$ ΔH остается практически постоянной. На температурных зависимостях компонент g – тензора также наблюдаются изломы (рис 9).

Наблюдаемое поведение параметров спектров ЭПР $\text{Ca}_3\text{CuMnO}_6$ может быть связано с магнитным фазовым переходом в системе, который обусловлен изменениями в характере магнитных взаимодействий в цепочках $\dots\text{Mn}_1\text{Cu}_1\text{Mn}_2\text{Cu}_2\text{Mn}_1\dots$. Из рассмотренных данных мы

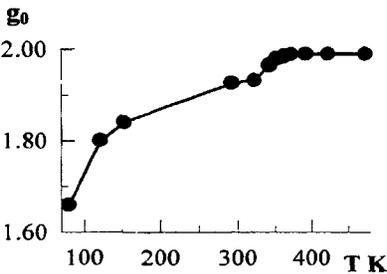


Рис.9. Температурная зависимость g -фактора спектра ЭПР Mn (IV) в $\text{Ca}_3\text{CuMnO}_6$

Температурные зависимости ширины линии основного сигнала $\text{Ca}_3\text{CuMnO}_6$ в интервале 77-470 К приведены на рис.8. При температуре 77 К линия настолько уширена, что точное определение её параметров затруднено. При нагревании образца от 100 до 300 К наблюдается монотонное уменьшение ΔH , которое происходит по закону, близкому к гиперболическому, что характерно для парамагнитных ионов, связанных антиферромагнитным обменным

получили две характеристические температуры $T_1=350$ К и $T_2=300$ К.

В области выше 350 К наблюдается обычное парамагнитное состояние спинов, при котором параметры спектров ЭПР не зависят от температуры. При $T < 350$ К характер магнитных взаимодействий меняется. Резкое падение величины g_0 (рис. 9) может свидетельствовать о быстром изменении ближнего антиферромагнитного порядка. Отрицательное отклонение g -фактора характерно для систем, в

которых преобладает симметричный спиновый обмен. По-видимому, ниже 300 К в системе спинов имеет место слабое антиферромагнитное упорядочение магнитных ионов в цепочках.

Лишь при самых низких температурах происходит магнитный фазовый переход к трехмерному упорядочению.

Также были исследованы спектры ЭПР серии твердых растворов $\text{Ca}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnO}_6$ ($x=0.25, 0.5, 0.7, 0.8, 0.9$). Установлено, что при замещении иона цинка на магнитный ион никеля $\text{Ni(II)} (d^8)$ дополнительного сигнала, который можно было бы ожидать за счет ионов Ni(II) не фиксируется. Интенсивность основного сигнала уменьшается по мере роста доли никеля в образце, так же при этом происходит появление сверхтонкой структуры (СТС), состоящей из шести равноудаленных линий, характерной для иона марганца (спин ядра $I = 5/2$). Наблюдаемая СТС становится все более четкой и достигает максимальной интенсивности в $\text{Ca}_3\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{MnO}_6$.

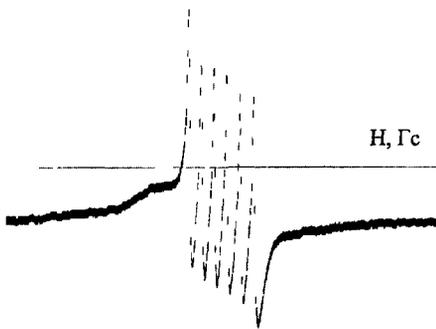


Рис. 10. Спектр ЭПР оксида $\text{Ca}_3\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{MnO}_6$ (комнатная температура)

Как известно, для регистрации сверхтонкой структуры марганца необходимо достаточно сильное разбавление магнитных ионов в диамагнитной матрице, чтобы исключить диполь-дипольные и обменные взаимодействия между магнитными ионами. В квазиодномерной структуре, которой обладают рассматриваемые оксиды, существование СТС ионов Mn^{4+} может быть связано либо с попаданием марганца в позиции кальция, расположенные между катионными цепочками, либо со связыванием ближайших магнитных соседей марганца в прочные обменные кластеры, так что все взаимодействия сосредоточены внутри кластера [4]. Первая возможность маловероятна, поскольку, согласно ранее опубликованным структурным исследованиям, в оксидах $\text{Ca}_3\text{NiMnO}_6$ и $\text{Ca}_3\text{ZnMnO}_6$ взаимного разупорядочения катионов кальция и марганца не обнаружено, как и в остальных оксидах серии $\text{A}_{3n+3m}\text{A}'_n\text{Mn}_{3m+n}\text{O}_{9m+6n}$, где в некоторых случаях зафиксировано только частичное разупорядочение между катионами в позициях Mn и A' .

Особенности поведения $\text{Sr}_3\text{ScMnO}_{6.5}$ в магнитном поле полностью обусловлены наличием катионов марганца, поскольку катион Sc^{3+} является диамагнитным. В фазах такого типа ионы марганца равновероятно могут иметь степень окисления как +3, так и +4, теоретические значения магнитного момента μ для катионов Mn^{4+} и Mn^{3+} равны 3,87 μ_B и 4,90 μ_B соответственно. Зависимости магнитной восприимчивости $\text{Sr}_3\text{ScMnO}_{6.5}$ от температуры следует закону Кюри-Вейсса $\chi = C/(T-\theta)$ при температурах выше ~150 К и характеризуется отрицательной константой Вейсса ($\theta = -80$ К), что вполне характерно для

манганатов. Эффективный магнитный момент μ , рассчитанный для этой области с учетом экспериментальных значений констант Кюри C ($1,812 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$) и θ (-80 К), равен $3,81 \mu_B$. Таким образом, имеется хорошее совпадение между экспериментальными и теоретическими значениями магнитного момента для четырёхвалентного марганца, что также подтверждает образование сложного оксида состава $\text{Sr}_3\text{ScMnO}_{6,5}$. По-видимому, именно стабилизация марганца в степени окисления +4 делает невозможным температурный переход манганата $\text{Sr}_3\text{ScMnO}_{6,5}$ из структуры Раддлслена-Поппера в квазиодномерную структуру, поскольку в последнем случае для соблюдения электронейтральности катион в позиции В должен быть трехвалентным (как в сложных оксидах $\text{Sr}_3\text{ScNiO}_6$, $\text{Sr}_3\text{ScRhO}_6$ и $\text{Sr}_3\text{ScCrO}_6$).

Результаты измерений магнитных свойств оксидов $\text{Sr}_4\text{MgMn}_2\text{O}_9$ и $\text{Sr}_4\text{ZnMn}_2\text{O}_9$ свидетельствуют о том, что магнитная восприимчивость χ обоих оксидов в области ниже 250 К имеет сложную температурную зависимость, отличную от закона Кюри-Вейсса (рис. 10).

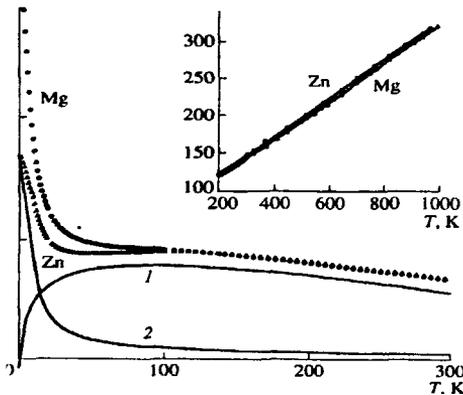


Рис.10. Зависимость магнитной восприимчивости (χ) оксидов $\text{Sr}_4\text{MgMn}_2\text{O}_9$ и $\text{Sr}_4\text{ZnMn}_2\text{O}_9$ от температуры 1 – вклад димерной составляющей в восприимчивость, 2 – вклад парамагнитной составляющей. На вставке приведена зависимость обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ от температуры в интервале $200\text{-}950\text{ К}$.

При температуре $100\text{-}150\text{ К}$ наблюдается широкий максимум, более выраженный в случае $\text{Sr}_4\text{ZnMn}_2\text{O}_9$. При $T > 250\text{ К}$ восприимчивость может быть описана с помощью закона Кюри – Вейсса, параметры которого приведены в табл. 6. Величина эффективного магнитного момента в обоих случаях близка к чисто спиновому значению для Mn^{4+} ($S=3/2$): $\mu_{\text{Mn}^{4+}} = 3,873 \mu_B$. Структурные особенности анализируемых соединений дают основание предполагать, что их магнитная восприимчивость определяется обменно-связанными димерами из катионов Mn^{4+} .

В рамках модели изотропного обмена восприимчивость моля димеров с $S=3/2$ определяется уравнением:

$$\chi_{\text{дм}} = \frac{2N g^2 \mu_B^2}{kT} \cdot \frac{e^{\frac{2J}{kT}} + 5e^{\frac{6J}{kT}} + 14e^{\frac{12J}{kT}}}{1 + 3e^{\frac{2J}{kT}} + 5e^{\frac{6J}{kT}} + 7e^{\frac{12J}{kT}}} \quad (1)$$

Графическим представлением восприимчивости, определяемым уравнением (1), является кривая с широким максимумом, стремящаяся к нулю при $T \rightarrow 0$. Можно предположить, что экспериментально наблюдаемые для $\text{Sr}_4\text{MgMn}_2\text{O}_9$ и $\text{Sr}_4\text{ZnMn}_2\text{O}_9$ зависимости $\chi(T)$ представляют собой суперпозицию двух составляющих. Первая

составляющая определяется уравнением (1) и связана с существованием димеров Mn^{4+} - Mn^{4+} . Вторая, характеризующаяся резким подъёмом восприимчивости при низких температурах, описывается законом Кюри – Вейсса, огражая тот факт, что не все ионы Mn^{4+} в $Sr_4MgMn_2O_9$ и $Sr_4ZnMn_2O_9$ связаны в димеры.

Вклад парамагнитной составляющей в общую восприимчивость был учтён путём введения в уравнение (1) дополнительных членов: $\chi = \chi_{\text{дим}} + A_0 + C/(T-\theta)$.

Полученные параметры приведены в табл.6, а вклады от димерной и парамагнитной составляющей в общую магнитную восприимчивость $Sr_4ZnMn_2O_9$ разделены и изображены на рис.10. Полученные значения константы Кюри дают возможность оценить долю ионов марганца, не связанных в димеры. Как видно из табл.7, $Sr_4MgMn_2O_9$ содержит большее количество дефектов, обусловленных частичным разупорядочением марганца чем $Sr_4ZnMn_2O_9$.

Таблица 6. Магнитные свойства $Sr_4MgMn_2O_9$ и $Sr_4ZnMn_2O_9$ в области температур выше 250К.

Соединение	$A_0, \text{см}^3/\text{моль}$	$C, \text{см}^3 \text{К}/\text{моль}$	$\theta, \text{К}$	$\mu, \text{МБ}$
$Sr_4ZnMn_2O_9$	0.000166	3.871	-271.7	3.94
$Sr_4MgMn_2O_9$	0.000091	3.690	-248.3	3.84

Таблица 7. Параметры уравнения $\chi = \chi_{\text{дим}} + A_0 + C/(T-\theta)$ в области температур ниже 250К.

Соединение	$J, \text{см}^{-1}$	$A_0, \text{см}^3/\text{моль}$	$C, \text{см}^3 \text{К}/\text{моль}$	$T, \text{К}$	Доля, %
$Sr_4ZnMn_2O_9$	-33.4	0.0068	0.061	1.14	1,6
$Sr_4MgMn_2O_9$	-36.8	0.00386	0.213	-4.8	5.8

Измерения магнитной восприимчивости χ для оксидов $Ba_6A'Mn_4O_{15}$ ($A'=Mg, Ni$)

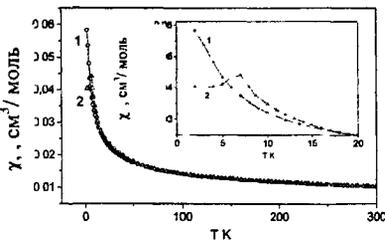


Рис. 11. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $Ba_6NiMn_4O_{15}$ (1) и $Ba_6MgMn_4O_{15}$ (2).

показали, что оба анализируемых соединения имеют близкие значения магнитной восприимчивости χ (рис. 11) в широком интервале температур, что достаточно неожиданно, поскольку магний в отличие от никеля не является парамагнитным. Магнитная восприимчивость $Ba_6MgMn_4O_{15}$ определяется только электронной конфигурацией (d^3) и спином ($S=3/2$) катиона Mn^{4+} , в то время как катион Ni^{2+} (электронная конфигурация $d^8, S=1$)

также должен вносить определённый вклад в парамагнитную восприимчивость $\text{Ba}_6\text{NiMn}_4\text{O}_{15}$. Уменьшение значений χ этого оксида относительно ожидаемого может быть объяснено исходя из предположения, что большинство катионов Ni^{2+} в $\text{Ba}_6\text{NiMn}_4\text{O}_{15}$ не содержит неспаренных d -электронов. Это возможно, если такие катионы находятся не в центре тригональной призмы, а смещены к одной из её граней. В таком случае катион Ni^{2+} имеет псевдо-плоско-квадратную координацию и обладает спином $S=0$. Магнитная восприимчивость $\text{Ba}_6\text{NiMn}_4\text{O}_{15}$ подчиняется закону Кюри-Вейсса $\chi=C/(T-\theta)$ с $C=8.73 \text{ см}^3/\text{моль}^{-1}\text{K}$ и $\theta=-540 \text{ K}$ в интервале температур 150-850 K. В отличие от $\text{Ba}_6\text{MgMn}_4\text{O}_{15}$, демонстрирующего переход в антиферромагнитное состояние при 7 K (рис.11, табл.8), никелевый манганат $\text{Ba}_6\text{NiMn}_4\text{O}_{15}$ даёт кривую $\chi=f(T)$ без экстремумов.

Магнитная восприимчивость $\text{Ba}_7\text{MgMn}_5\text{O}_{18}$ и $\text{Ba}_8\text{MgMn}_6\text{O}_{21}$ и $\text{Ba}_9\text{MgMn}_7\text{O}_{24}$ при повышении температуры от 2 до 850 K плавно уменьшается без каких-либо аномалий. Зависимости магнитной восприимчивости от температуры выше $\sim 250 \text{ K}$ следуют закону Кюри-Вейсса $\chi = C/(T-\theta)$ и характеризуются высокими отрицательными константами Вейсса (табл. 8). Отметим, что в ряду $\text{Sr}_4\text{MgMn}_2\text{O}_9 - \text{Ba}_5\text{MgMn}_3\text{O}_{12} - \text{Ba}_6\text{MgMn}_4\text{O}_{15} - \text{Ba}_7\text{MgMn}_5\text{O}_{18} - \text{Ba}_8\text{MgMn}_6\text{O}_{21}$ по мере роста количества октаэдров MnO_6 (от двух до шести) между тригональными призмами MgO_6 в цепях полиэдров увеличивается положительное отклонение экспериментальных значений C и μ от расчётных. Очевидно, связано с ростом концентрации ионов Mn^{4+} и усилением обменных эффектов между ними. Это предположение подтверждается очень большими отрицательными экспериментальными значениями θ , также увеличивающимися с возрастанием в ряду $\text{Sr}_4\text{MgMn}_2\text{O}_9 - \text{Ba}_8\text{MgMn}_6\text{O}_{21}$. Известно, что в соединениях, не являющихся комплексными, отклонения от закона Кюри связаны с наличием обменных взаимодействий, причем эти взаимодействия тем сильнее, чем больше величина θ . Аналогичные результаты были получены в ряду

$\text{Ca}_3\text{ZnMnO}_6 - \text{Sr}_4\text{ZnMn}_2\text{O}_9 - \text{Ba}_5\text{ZnMn}_3\text{O}_{12}$, а также были описаны в работе [5] при рассмотрении ряда соединений $\text{Ba}_5\text{PdMn}_3\text{O}_{12} - \text{Ba}_6\text{PdMn}_4\text{O}_{15} - \text{Ba}_7\text{PdMn}_5\text{O}_{18}$.

Магнитные характеристики $\text{Ba}_9\text{MgMn}_7\text{O}_{24}$ оказались ближе к теоретическим (табл. 8).

Кроме того, зависимость намагниченности этого оксида от напряжённости магнитного поля при 2 и 20 K, приведенная на рис. 12, свидетельствует

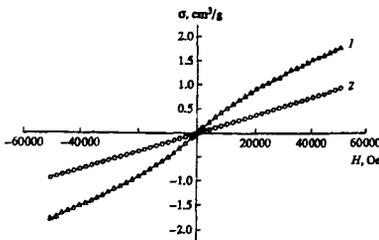


Рис.12 Зависимость намагниченности σ $\text{Ba}_9\text{MgMn}_7\text{O}_{24}$ от напряженности приложенного магнитного поля при 2 (1) и 20 K (2).

о возникновении спонтанного магнитного момента при 2 К.

Отметим, что внутрипечочные обменные взаимодействия между катионами марганца в граничном соединении 2H-BaMnO_3 настолько сильны [6], что магнитное поведение этого манганата не подчиняется закону Кюри-Вейсса во всем исследованном интервале температур (2-300К), и рассматривается авторами как одномерное антиферромагнитное упорядочение в области 59-300 К, переходящее в трехмерное ниже $T_N=59$ К.

Таблица 8. Некоторые магнитные характеристики ряда квазиодномерных соединений семейства $A_{3n+3m}A'_nMn_{3m+n}O_{9m+6n}$

соединение	θ , К	μ/Mn^{4+} (μ_B)	Следует закону Кюри-Вейсса выше температуры	T_N
$Sr_4MgMn_2O_9$	-248,3	3,84	250 К	3 К
$Ba_6MgMn_4O_{15}$	-483	4,00	150 К	7 К
$Ba_7MgMn_5O_{18}$	-661,2	4,05	250 К	
$Ba_8MgMn_6O_{21}$	-853,5	4,30	250 К	
$Ba_9MgMn_7O_{24}$	-650	3,81	225 К	
Ca_3ZnMnO_6	- 46,5	3,57	50 К	25,5
$Sr_4ZnMn_2O_9$	- 271,7	3,94	250 К	
$Ba_5ZnMn_3O_{12}$	- 524	4,26	150 К	

- литературные данные [2]

ВЫВОДЫ

1. Впервые осуществлен синтез соединений семейства $A_{3n+3m}A'_nMn_{3m+n}O_{9m+6n}$: $Sr_4MgMn_2O_9$, $Sr_4ZnMn_2O_9$, $Ba_5MgMn_3O_{12}$, $Ba_5ZnMn_3O_{12}$, $Ba_5CuMn_3O_{12}$, $Ba_5NiMn_3O_{12}$, $Ba_6MgMn_4O_{15}$, $Ba_6NiMn_4O_{15}$, $Ba_7ZnMn_5O_{18}$, $Ba_7MgMn_5O_{18}$, $Ba_7NiMn_5O_{18}$, $Ba_8MgMn_6O_{21}$, $Ba_9MgMn_7O_{24}$, и твердых растворов $Ca_3Zn_{1-x}Cu_xMnO_6$ и $Ca_3Zn_{1-x}Ni_xMnO_6$; в системе Sr-Li-Mn-O обнаружена фаза с гексагональной структурой, предположительно родственной структуре квазиодномерного оксида $Sr_{12}Ni_7O_{27}$, и содержащая катионы Mn^{4+} . Установлено, что структура манганатов $Sr_4MgMn_2O_9$, $Sr_4ZnMn_2O_9$, $Ba_6MgMn_4O_{15}$ и $Ba_6NiMn_4O_{15}$ является несоизмерной вдоль оси z.
2. При изучении закономерностей фазообразования при синтезе квазиодномерных оксидов семейства $A_{3n+3m}A'_nMn_{3m+n}O_{9m+6n}$ установлено, что первоначально образующимися соединениями являются сложные оксиды $Ba_4Mn_3O_{10}$ и $Ba_3Mn_2O_8$ для случая $A=Ba$ и $Sr_7Mn_4O_{15}$, когда $A=Sr$. Взаимодействие этих оксидов с оксидами A' -элементов приводит к образованию искомым соединений. Показано, что для стабилизации квазиодномерных манганатов, структура которых характеризуется равным количеством n последовательно

- связанных октаэдров в цепях полиэдров между одиночными тригональными призмами, по мере роста величины n необходимо увеличивать расстояние между слоями AO_3 , увеличивая размер катионов в А-позиции;
- Установлена возможность трансформации структуры квазиодномерных оксидов семейства $\text{A}_{3n+3m}\text{A}'_n\text{B}_{3m+n}\text{O}_{9m+6n}$ в структуру, характерную для гомологического ряда Раддлседена-Поппера (Р.-П.) $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$. Переходы могут быть как концентрационными, при которых введение другого катиона в позицию А, А' или В стабилизирует иной структурный тип ($\text{Sr}_3\text{ScNiO}_6$ - тип Sr_4PtO_6 , $\text{Sr}_3\text{ScMnO}_{6,5}$ - тип Р.-П.; $\text{Ca}_3\text{ZnMnO}_6$ – тип Sr_4PtO_6 , $\text{Ca}_3\text{TiMnO}_7$ - тип Р.-П.); а также температурным, при котором соединения одинакового состава имеют при разных температурах различную модификацию. Температурный переход из квазиодномерной структуры в структуру Раддлседена-Поппера обнаружен в кобальтите $\text{Sr}_3\text{ScCoO}_6$;
 - Установлено, что магнитная восприимчивость для всех изученных соединений следует закону Кюри-Вейсса выше 150-250 К. Высокие отрицательные константы Вейсса свидетельствуют о сильных обменных взаимодействиях антиферромагнитного характера между ионами марганца в квазиодномерных цепочках. Магнитные свойства соединений $\text{Sr}_4\text{A}'\text{Mn}_2\text{O}_9$ (А'=Mg, Zn) обсуждены в рамках модели изотропного обмена между обменно-связанными димерами из катионов Mn^{4+} . Магнитный обмен между цепочками является слабым, однако не пренебрежимо малым, и приводит к антиферромагнитным переходам в $\text{Sr}_4\text{MgMn}_2\text{O}_9$ и $\text{Ba}_6\text{MgMn}_4\text{O}_{15}$.
 - Обнаружен эффект «молчания ЭПР» от ионов Cu(II) как для $\text{Ca}_3\text{CuMnO}_6$, так и твердых растворов $\text{Ca}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{MnO}_6$ ($0 \leq x < 1$), что, предположительно, связано с плоскоквадратной координацией ионов меди. В результате анализа параметров спектров ЭПР ионов Mn(IV) слабое антиферромагнитное упорядочение магнитных ионов в цепочках $\text{Ca}_3\text{CuMnO}_6$ обнаружено уже при 300 К. Отсутствие сигнала ЭПР от катионов никеля и марганца в $\text{Ca}_3\text{NiMnO}_6$ и наличие линий сверхтонкой структуры марганца в спектрах ЭПР твердых растворов $\text{Ca}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnO}_6$ позволяет предположить перераспределение электронной плотности в этих никельсодержащих манганатах и образование быстрорелаксирующих катионных пар Ni^{3+} - Mn^{3+} .

Цитированная литература:

- Stützer K.E., Darriet J., zur Loye H-C. Advances in the synthesis and structural description of 2H-hexagonal perovskite-related oxides // Current Opinion Solid State Mater. Sci. 2001. V.5. №6. P.535-544.

2. Базуев Г.В., Зубков В.Г., Красильников В.Н., Михалев К.Н., Арбузова Т.И. Новые одномерные сложные оксиды Ca_3AMnO_6 ($A=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$). // Докл. РАН. 1998. Т.363. №5. С.634-637.
3. Battle P.D., Blake G.R., Sloan J., Vente J.F. Commensurate and incommensurate phases in the system $\text{A}_4\text{A}'\text{Ir}_2\text{O}_9$ ($A=\text{Sr}, \text{Ba}$; $A'=\text{Cu}, \text{Zn}$). // J. Solid State Chem. 1998. V. 136. P. 103-114.
4. Золотухина Л.В., Заболоцкая Е.В., Базуев Г.В. Антиферромагнитные взаимодействия в оксидах $\text{A}_{3n+3m}\text{A}'_n\text{Mn}_{3m+n}\text{O}_{9m+6n}$, ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $A' = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}$) // ЖФХ. 2004. Т.78. №10. С.1895-1898.
5. Battle P.D., Burley J.C., Cussen E.J., Darriet J., Weill F. Incommensurate phases in the Ba-Mn-Pd-O system. // J. Mater. Chem. 1999. V.9 (2). P.479-483.
6. Cussen E.J., Battle P.D. Crystal and magnetic structure of 2H BaMnO_3 . // Chem. Mater. 2000. V.12. №3. P.831-838.

Основное содержание диссертации изложено в работах

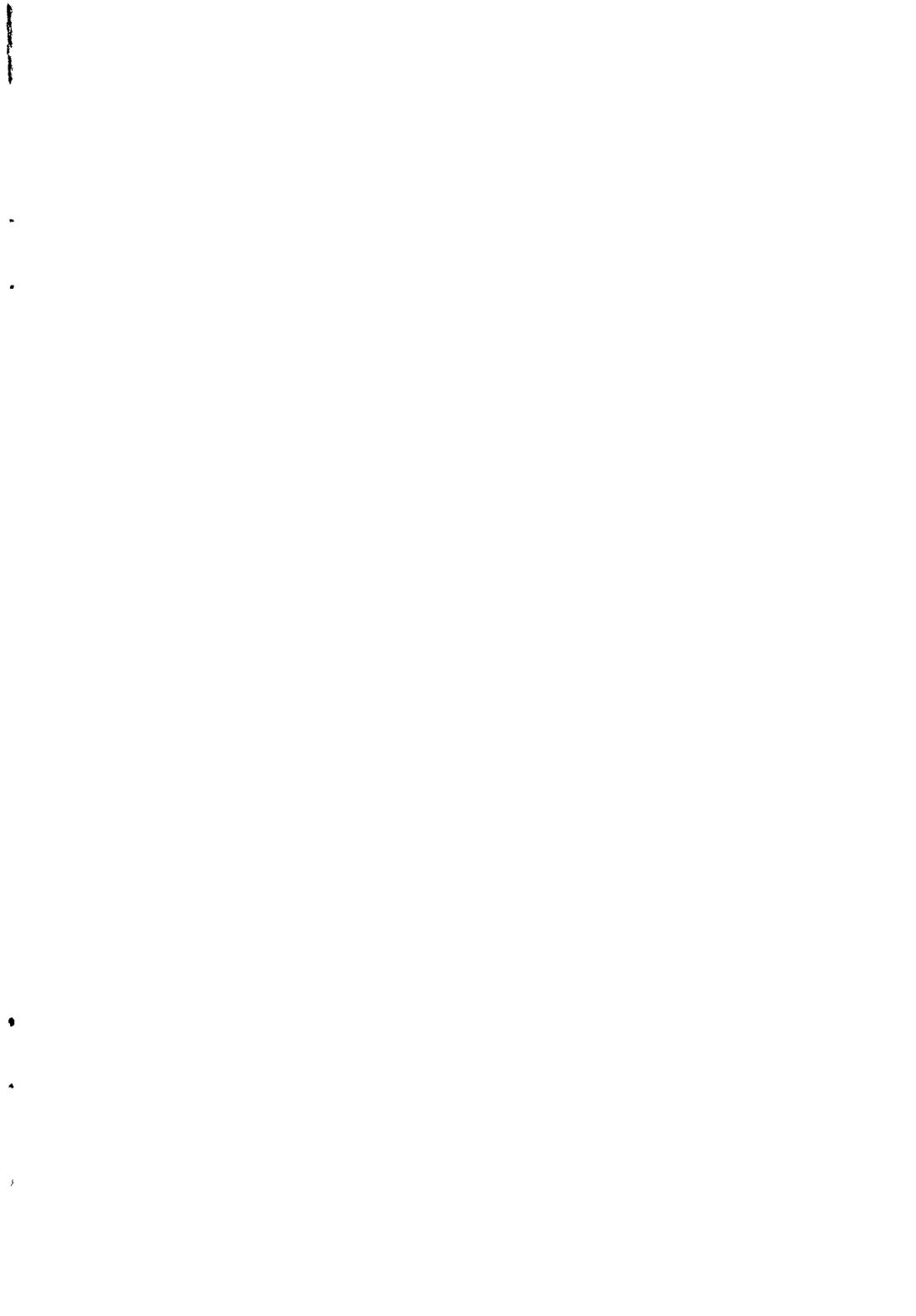
1. Базуев Г.В., Красильников В.Н., Зайцева Н.А. Синтез и магнитные свойства квазиодномерных сложных оксидов семейства $\text{A}_{3n+3}\text{A}'_n\text{Mn}_{n+3}\text{O}_{6n+9}$ ($A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $A'=3d$ -элементы и Mg). Семинар СО-УрО РАН «Термодинамика и неорганические материалы». Новосибирск. 2001. (тезисы докладов). С.68.
2. Базуев Г.В., Красильников В.Н., Зайцева Н.А., Келлерман Д.Г. Соразмерные и несоизмерные сложные оксиды $\text{A}_4\text{A}'\text{Mn}_2\text{O}_9$ ($A'=\text{Zn}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$) и их магнитные свойства. // VIII Всероссийское совещание «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов» Санкт-Петербург. 2002. (тезисы докладов). С.11.
3. Базуев Г.В., Зайцева Н.А., Красильников В.Н. Синтез и магнитные свойства квазиодномерного сложного оксида $\text{Ba}_9\text{MgMn}_7\text{O}_{24}$. // ЖНХ. 2002. Т.47. №9. С.1418-1422.
4. Базуев Г.В., Зайцева Н.А., Красильников В.Н. Келлерман Д.Г. Синтез и магнитные свойства низкоразмерных сложных оксидов $\text{Sr}_4\text{AMn}_2\text{O}_9$ ($A=\text{Zn}, \text{Mg}$). // **Ж. неорганической химии**. 2003. Т.48. №2. С.170-174.
5. Зайцева Н.А., Красильников В.Н., Базуев Г.В. Новые квазиодномерные манганиты $\text{Ba}_7\text{AMn}_5\text{O}_{18}$ ($A=\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni}$). // Сб. тез. докл. IV Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов. 2003. 23-25 июня. С. 22.
6. Зайцева Н.А., Базуев Г.В. Высокотемпературная магнитная восприимчивость новых квазиодномерных оксидов состава $\text{Ba}_{n+2}\text{MgMn}_n\text{O}_{3n+3}$. // Материалы Всероссийской научной молодежной конференции «Под знаком «Сигма»». Омск. 2003. С. 66.
7. Заболоцкая Е.В., Золотухина Л.В., Зайцева Н.А., Базуев Г.В. ЭПР квазиодномерных оксидов Ca_3MMnO_6 ($M=\text{Zn}, \text{Cu}$) и $\text{Ca}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{MnO}_6$. // **Ж неорганической химии**. 2003. Т.48. №9. С.1527-1530.

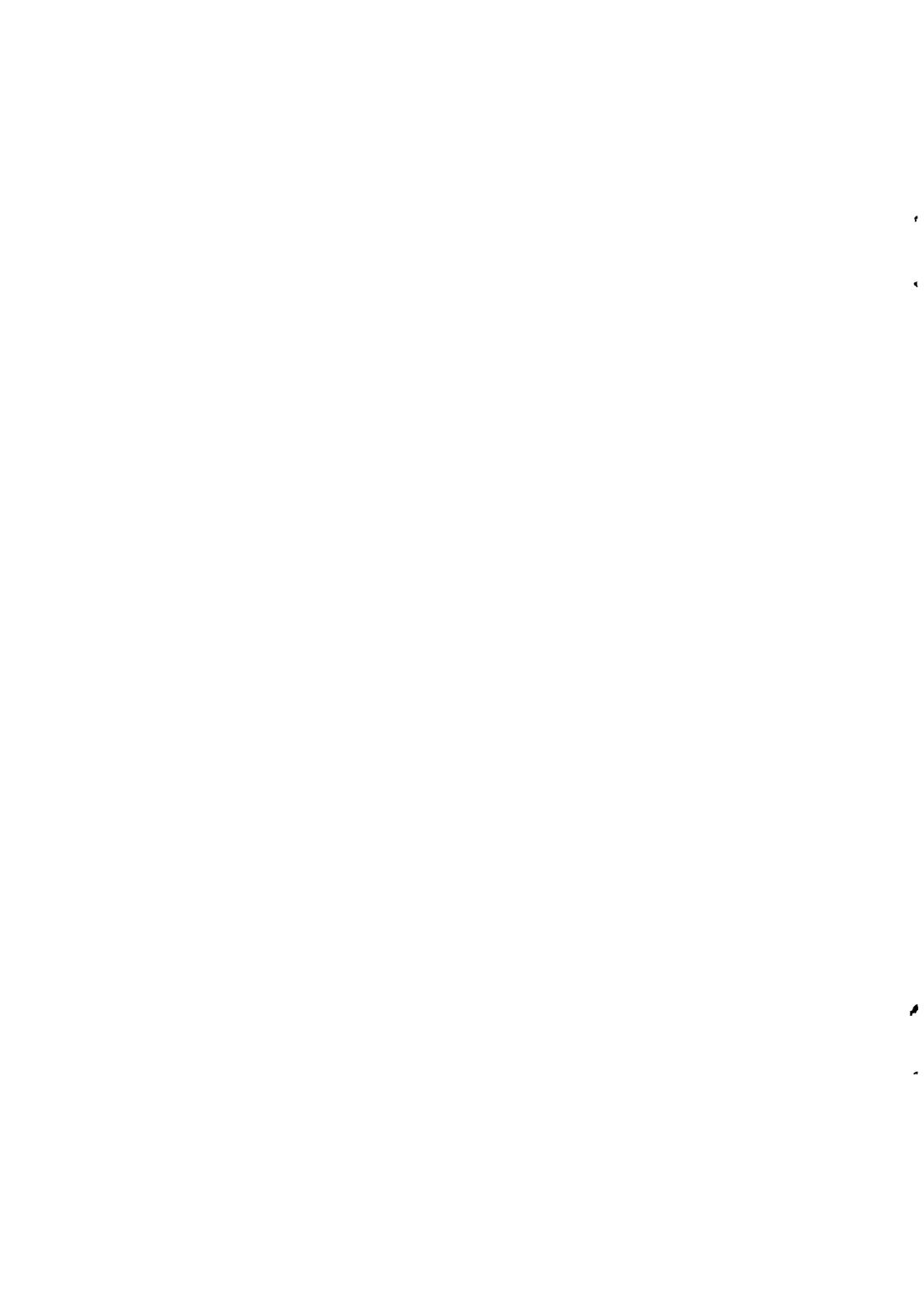
8. Зайцева Н.А., Красильников В.Н., Базуев Г.В., Чупахина Т.И. Новые сложные оксиды Sr_7LiMnO_6 и Sr_3ScMnO_6 // Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». Сочи. 2003. (Сборник трудов). С. 110-113.
9. Зайцева Н.А., Красильников В.Н., Базуев Г.В. Фазовые превращения при синтезе сложных оксидов $Ba_7Am_nO_{18}$ ($A=Mg, Zn, Ni$) // Семинар СО-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение». Новосибирск. 2003. (тезисы докладов). С.21.
10. Bazuev G.V., Zaitseva N.A., Kellerman D.G.. New complex oxides of the $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ family $Ba_6A'Mn_4O_{15}$ ($A'=Mg, Ni$).// *Solid State Sciences*. 2003. V.5. P.1465-1470.
11. Чупахина Т.И., Базуев Г.В., Зайцева Н.А. Новые оксидные фазы в системе Sr – Sc – Co – O. // *Ж неорганической химии*. 2004. Т.49. №5. С.1-6.
12. Зайцева Н.А., Красильников В.Н., Базуев Г.В., Шехтман Г.Ш., Чупахина Т.И. Новые сложные оксиды Sr_3LiMnO_{6-x} и Sr_3ScMnO_6 . // *Изв. РАН. Сер. Физ.* 2004. Т.68. №5. С.735-737.
13. Н.А.Зайцева, Г.В.Базуев, Д.Г.Келлерман. Квазиодномерные сложные оксиды $Ba_7MgMn_5O_{18}$ и $Ba_8MgMn_6O_{21}$. // *Ж неорганической химии*. 2004. Т.49. №3. С.1-6.
14. Чупахина Т.И., Зайцева Н.А., Мелкозёрова М.А., Гырдасова О.В., Базуев Г.В., Леонидов И.А., Патракеев М.В., Кожевников В.Л. Синтез, магнитные и электрические свойства нового сложного оксида $Sr_3ScMnO_{6.5±δ}$. // Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». Сочи. 2004. (Сборник трудов). С. 246-249.
15. Zaitseva N.A., Bazuev G.V., Kellerman D.G., Krasil'nikov V.N. Synthesis and Magnetic Study of One-Dimensional Members of the $(A_3MgMnO_6)_x(A_3Mn_3O_9)_y$ Homologous Series ($A=Ba, Sr$). // The conference Solid State Chemistry 2004. Prague, Czech Republic. 2004. (Book of abstracts). P.68.
16. Зайцева Н.А., Базуев Г.В., Келлерман Д.Г., Заболоцкая Е.В., Золотухина Л.В., Красильников В.Н. Взаимосвязь структура-магнитные свойства квазиодномерных оксидов семейства $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ ($A=Ca, Sr, Ba$; $A'=Mg, Zn, Ni, Co, Cu, Li$). // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы». Екатеринбург. 2004. (Тезисы докладов). С.142.
17. Чупахина Т.И., Гырдасова О.И., Зайцева Н.А., Мелкозёрова М.А., Базуев Г.В. Особенности синтеза и структурные характеристики нового оксида $Sr_3ScMnO_{6.5±δ}$. // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы». Екатеринбург. 2004. (Тезисы докладов). С.435.
18. Чупахина Т.И., Зайцева Н.А., Базуев Г.В. Взаимосвязь квазиодномерных оксидов $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ и оксидов со структурой Раддлсдена-Поппера $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$. //

Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы». Екатеринбург. 2004. (Тезисы докладов). С.436.

19. Чупахина Т.И., Зайцева Н.А., Мелкозерова М.А., Гырдасова О.И., Базуев Г.В. Синтез и магнитные свойства нового сложного оксида $Sr_3ScMnO_{6.49}$ // *Ж неорганической химии*. 2005. Т.50. №3. С. 362-366.
20. Зайцева Н.А., Чупахина Т.И., Базуев Г.В. Некоторые закономерности кристаллизации квазиодномерных оксидов и фаз со структурой Раддлсдена-Поппера. // Всероссийская конференция «Менделеевские чтения» Тюмень. 2005. (Труды конференции). С. 156-159.

Автор выражает благодарность доктору химических наук Красильникову Владимиру Николаевичу и кандидату химических наук Келлерман Дине Георгиевне за помощь в работе над диссертацией.







2006A
8236

- 8236