

## Синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства $\text{Pb}_{2-x}\text{A}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ )

**Николаев Иван Владимирович**

студент IV курса

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: ivnikolaev@gmail.com

Исследование перовскитоподобных оксидов с плоскостями кристаллографического сдвига, обнаруженными в структуре  $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  [1], представляет большой интерес для направленного синтеза новых соединений, потенциальных магнитоэлектриков. Замещение Pb на катион щелочноземельного металла предоставляет возможность исследовать влияние неподеленной электронной пары у A-катиона на структуру таких соединений.

Синтез образцов составов  $\text{Pb}_{2-x}\text{A}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$  и  $0 < x < 1.4$ ) проводили по двум методикам: стандартный керамический синтез на воздухе при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 120–150 часов и аналогичный синтез в атмосфере аргона (99.999%). Результаты рентгенофазового анализа показали, что однофазные образцы образуются на воздухе только для составов с  $0.6 < x < 0.8$ , в то время как составы с  $0.8 < x < 1.0$  удалось получить однофазными только в атмосфере аргона. Рентгенограммы полученных твердых растворов были проиндексированы в ромбической сингонии. Параметры элементарных ячеек монотонно изменяются с изменением состава образцов от  $a=5.6902(3)\text{Å}$ ,  $b=3.9224(2)\text{Å}$ ,  $c=21.151(2)\text{Å}$  (для  $\text{Pb}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_5$ ) до  $a=5.6776(1)\text{Å}$ ,  $b=3.9203(7)\text{Å}$ ,  $c=21.1049(6)\text{Å}$  (для  $\text{PbSrFe}_2\text{O}_5$ ) и от  $a=5.76000(7)\text{Å}$ ,  $b=3.97260(7)\text{Å}$ ,  $c=21.1376(3)\text{Å}$  (для  $\text{Pb}_{1.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_5$ ) до  $a=5.76840(5)\text{Å}$ ,  $b=3.99405(5)\text{Å}$ ,  $c=21.1584(3)\text{Å}$  (для  $\text{PbBaFe}_2\text{O}_5$ ).

Структура соединения  $\text{PbBaFe}_2\text{O}_5$  была исследована с использованием данных электронной дифракции, электронной микроскопии высокого разрешения и нейтронографических порошковых данных. Установлено, что при комнатной температуре соединение кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой  $R\bar{m}2a$ . Структуру данного соединения можно описать как построенную из перовскитных блоков и псевдогексагональных каналов, образованных катионами железа в координации тригональная бипирамида и октаэдр. Данную структуру можно рассматривать как упорядоченный вариант структур плоскостей кристаллографического сдвига  $(-101)_p$  [1]. Катионы  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  упорядоченно занимают позиции в A-подрешетке, причем катионы  $\text{Ba}^{2+}$  находятся только в 12-координированных полостях перовскитного блока. Катионы  $\text{Pb}^{2+}$  занимают псевдогексагональные каналы, где их координационное окружение дополняется пространственно локализованной  $6s^2$  электронной парой, что подтверждено расчетом функции локализации электронной плотности. Обнаружено, что соединение  $\text{PbBaFe}_2\text{O}_5$  претерпевает фазовый переход второго рода в интервале температур  $140\text{--}160^\circ\text{C}$ . Структура высокотемпературной модификации была уточнена в пространственной группе  $Im\bar{m}2$  и параметрами элементарной ячейки  $a=5.8026(2)\text{Å}$ ,  $b=4.0244(1)\text{Å}$ ,  $c=21.2354(7)\text{Å}$ .

Исследование  $\text{PbBaFe}_2\text{O}_5$  методом мессбауэровской спектроскопии показали, что соединение магнитоупорядочено при комнатной температуре, в структуре атомы железа занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции (в соотношении  $\sim 1:1$ ), все железо находится в степени окисления +3. По нейтронографическим данным определен вектор распространения магнитной структуры –  $(0, 0.5, 0.5)$ . Температура Нееля для соединения  $\text{PbBaFe}_2\text{O}_5$  составила приблизительно  $T_N \sim 300^\circ\text{C}$ .

### Литература

1. Abakumov A.M., Hadermann J., Bals S., Nikolaev I.V., Antipov E.V., Van Tendeloo G. (2006) Crystallographic Shear Structures as a Route to Anion-Deficient Perovskites // *Angewandte Chemie Int. Ed.* **45**, p.6697-6700.