

Сложные оксиды марганца со структурой браунмиллерита: синтез, кристаллохимия и свойства

А.М.Абакумов, М.Г.Розова, Е.В.Антипов

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939–0998

Проанализированы структурные особенности и схемы синтеза сложных оксидов марганца со структурой браунмиллерита $A_2MnB'O_{5+\delta}$ ($A = Ca, Sr$; $B' = Ga, Al$) и их производных. Рассмотрены современные подходы к описанию структур, содержащих различные типы цепей тетраэдров, обсуждены возможные варианты упорядочения таких цепей. Отмечено влияние электронной структуры и кристаллохимических свойств В-катионов на возможность образования слоистой упорядоченной структуры. Особое внимание уделено анионной нестехиометрии браунмиллеритных фаз и влиянию избыточного кислорода (фтора) на структуру соединений. Проведен сравнительный анализ свойств браунмиллеритов, допированных кислородом и фтором. Обобщены данные о магнитной структуре, транспортных и магнеторезистивных свойствах Мп-содержащих браунмиллеритов. Библиография — 74 ссылки.

Оглавление

I. Введение	917
II. Общие сведения о кристаллической структуре браунмиллеритов $A_2BB'O_5$	919
III. Синтез Мп-содержащих браунмиллеритов	921
IV. Кристаллическая структура $A_2MnB'O_{5+\delta}$ ($A = Ca, Sr$; $B' = Ga, Al$; $\delta \approx 0$)	922
V. Особенности окисления браунмиллеритов $A_2MnGaO_{5+\delta}$ ($A = Ca, Sr$)	924
VI. Сложные оксофториды $Sr_2MnGaO_{5-x}F_{1+x}$	927
VII. Магнитные и транспортные свойства браунмиллеритов $A_2MnB'O_{5+\delta}$ ($A = Ca, Sr$; $B' = Ga, Al$) и их производных	928
VIII. Оксид $Ca_{2.5}Sr_{0.5}GaMn_2O_8$ — второй член гомологического ряда браунмиллеритоподобных структур	929
IX. Заключение	929

I. Введение

Среди сложных оксидов марганца наиболее полно исследованы оксиды состава $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ (Ln — катион редкоземельного элемента; $A = Ca, Sr, Ba$), что связано в первую очередь с обнаружением у многих из них эффекта колоссального магнетосопротивления[†] (см.^{1–6}). Эти соединения

имеют перовскитоподобную структуру (рис. 1,а) и отличаются сложными взаимосвязями между составом, кристаллической структурой и физическими свойствами. Магнитные и электронные свойства манганитов обычно интерпретируют в рамках теории двойного обмена, в соответствии с которой перенос электрона между соседними ионами Mn^{3+} (в высокоспиновом состоянии $t_{2g}^3e_g^1$) и Mn^{4+} ($t_{2g}^3e_g^0$) осуществляется через цепочку связей $Mn-O-Mn$.^{7,8} Тот или иной тип структурного искажения перовскитной решетки реализуется за счет кооперативных наклонов и поворотов октаэдров MnO_6 , что определяется соотношением радиусов катионов в А- и В-подрешетках. На эффекты кооперативного искажения трехмерного каркаса накладывается деформация октаэдров MnO_6 , вызванная эффектом Яна–Теллера, присущим катионам Mn^{3+} в высокоспиновой электронной конфигурации. Ситуация дополнительно усложняется, если эта деформация носит статический характер, т.е. проявляется эффект орбитального упорядочения, а также если имеют место эффекты

А.М.Абакумов. Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории неорганической кристаллохимии кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ. Телефон: (095)939–5244, e-mail: abakumov@icr.chem.msu.ru

Область научных интересов: неорганическая кристаллохимия, сложные оксиды переходных металлов, электронная микроскопия для решения структурных задач.

М.Г.Розова. Кандидат химических наук, доцент той же кафедры. Телефон: (095)939–5244, e-mail: rozova@icr.chem.msu.ru

Область научных интересов: неорганическая кристаллохимия, структурная химия сложных оксидов и оксофторидов.

Е.В.Антипов. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же лабораторией. Телефон: (095)939–3375, e-mail: antipov@icr.chem.msu.ru

Область научных интересов: неорганическая кристаллохимия, структурная химия сложных оксидов, высокотемпературные сверхпроводники и магнитные материалы, структурный анализ неорганических соединений.

Дата поступления 9 марта 2004 г.

[†] Магнетосопротивление — это изменение электрического сопротивления при приложении внешнего магнитного поля. Магнеторезистивный эффект при данной температуре и напряженности магнитного поля H вычисляется по формуле $MR(\%) = 100 \cdot [(R_0 - R_H)/R_H]$, где R_0 и R_H — сопротивление в отсутствие поля и в поле соответственно. Если электрическое сопротивление изменяется в магнитном поле на несколько порядков, говорят об эффекте колоссального магнетосопротивления.

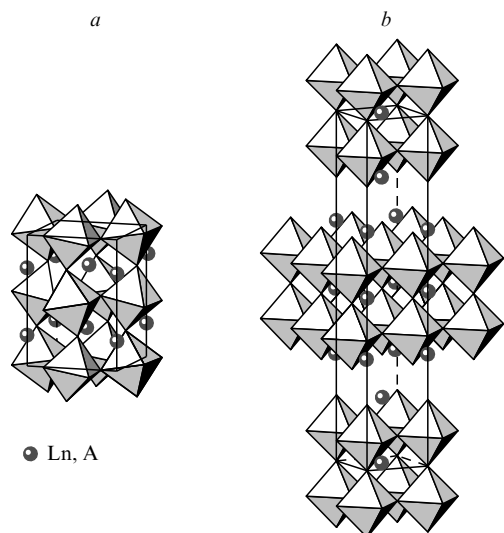


Рис. 1. Кристаллические структуры $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (пространственная группа $Pnma$, структурный тип GdFeO_3) (a) и $\text{Ln}_{2-x}\text{A}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($[(\text{Ln},\text{A})\text{MnO}_3]_n[(\text{Ln},\text{A})\text{O}]$) (b). Атомы марганца находятся в октаэдрах.

зарядового упорядочения, проявляющиеся преимущественно при уровне допирования, отвечающем равным содержаниям ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} (см.^{9,10}). Тем не менее общей чертой соединений $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ является сохранение перовскитного трехмерного каркаса, образованного октаэдрами MnO_6 , соединенными общими вершинами.

Открытие эффекта колоссального магнетосопротивления у сложных оксидов $\text{Ln}_{2-x}\text{A}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$; $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) положило начало исследованию этого явления в манганитах с анизотропной слоистой структурой.^{11–15} Соединения $\text{Ln}_{2-x}\text{A}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ принадлежат к гомологическому ряду фаз Раддлсдена–Поппера $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, структуры которых можно рассматривать как структуры сращения, образованные в результате упорядоченного чередования фрагментов структур перовскита и хлорида натрия $[(\text{Ln},\text{A})\text{MnO}_3]_n[(\text{Ln},\text{A})\text{O}]$ (рис. 1, b). Структуры фаз Раддлсдена–Поппера являются квазидвумерными, поскольку проводящие перовскитные блоки, состоящие из связанных общими вершинами октаэдров MnO_6 , разделены изолирующими блоками со структурой хлорида натрия. Такие фазы могут служить объектами для исследования влияния размерности каркаса связей $\text{Mn}—\text{O}—\text{Mn}$ на магнитные и электронные свойства сложных манганитов. Кроме того, двумерные слоистые манганиты представляют собой естественную структурную матрицу для реализации эффекта колоссального магнетосопротивления по механизму туннелирования электронов проводимости через изолирующие блоки, разделяющие проводящие перовскитные фрагменты.

В отношении возможности образования слоистых структур сложные манганиты проявляют определенное сходство с высокотемпературными сверхпроводящими (ВТСП) купратами вследствие близких кристаллохимических свойств катионов Cu^{2+} и Mn^{3+} . Действительно, оба катиона являются ян-теллеровскими благодаря частичному заселению орбиталей e_g , и для них характерно искаженное (как правило, аксиально растянутое) октаэдрическое окружение атомами кислорода. Радиусы катионов Cu^{2+} и Mn^{3+} (в высокоспиновом состоянии) в октаэдрическом окружении также близки: $r(\text{Mn}^{3+}) = 0.79 \text{ \AA}$, $r(\text{Cu}^{2+}) = 0.87 \text{ \AA}$. Как для Cu^{2+} , так и для Mn^{3+} характерна тенденция к удалению части аксиальных атомов кислорода с образованием тетрагональной пирамиды, хотя плоскостное окружение,

часто встречающееся в структурах сложных оксидов меди, для марганца не характерно. С учетом столь близкого сходства неудивительно, что ряд слоистых перовскитоподобных сложных оксидов марганца имеет аналоги среди ВТСП-купратов. Перовскитные блоки и блоки со структурой хлорида натрия также являются основными «строительными элементами» слоистых купратов. Известные высокотемпературные сверхпроводники $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$) принадлежат к гомологическому ряду фаз Раддлсдена–Поппера $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1$) и имеют структурный аналог среди манганитов (LaSrMnO_4).^{16,17} По аналогии с ВТСП-купратами были получены соединения состава $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\cdot\text{MnO}_{6+\delta}$ ($x = 0, 1$; фазы 2201),^{18,19} а также $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1.5}\cdot\text{Ca}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_{9-\delta}$ (фаза 2212).²⁰ Под высоким давлением синтезированы соединения состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{MnO}_{6+\delta}$ в широком диапазоне значений δ , соответствующих степени окисления марганца $+2.7 < V_{\text{Mn}} < +3.3$ (см.²¹).

Аналогия между сложными оксидами меди и марганца может быть продолжена. Если рассматривать кристаллохимические предпосылки для образования слоистой перовскитоподобной структуры с двумя типами катионов в В-подрешетке, то упорядоченному расположению катионов благоприятствует различие в их координации атомами кислорода. Одним из вариантов слоистой структуры, производной от структуры перовскита, является структура браунмиллерита $\text{A}_2\text{BV}'\text{O}_5$. Данная анион-дефицитная структура образуется в результате упорядочения анионных вакансий и отвечает чередованию слоев VO_2 и $\text{V}'\text{O}$ с октаэдрической и тетраэдрической координацией для катионов В и В' соответственно (рис. 2).

Поскольку известны примеры сложных оксидов меди LnACuGaO_5 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$; $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) с такой структурой,^{22–25} мы предположили возможность синтеза аналогичных соединений марганца. С учетом различия формальных степеней окисления меди и марганца состав манганитов со структурой браунмиллерита будет отвечать формуле

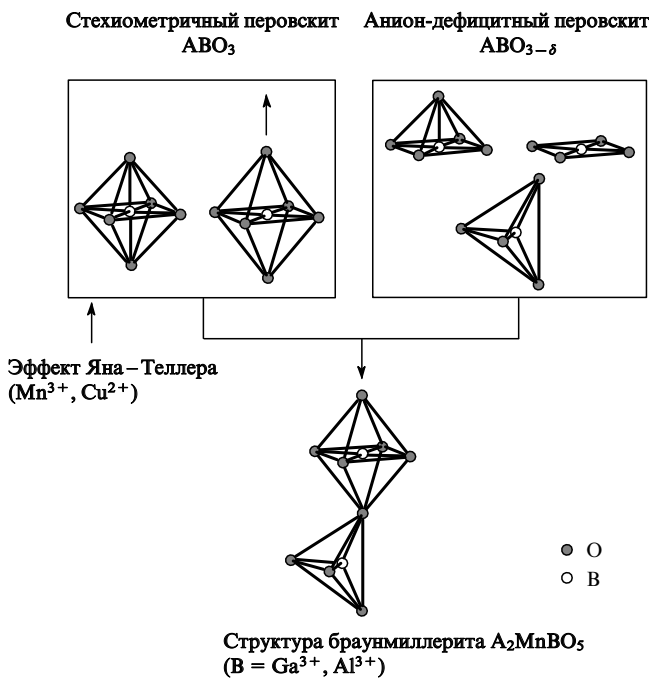


Рис. 2. Схема образования и связи координационных полиэдров VO_6 (аксиально растянутый октаэдр) и $\text{V}'\text{O}_4$ (тетраэдр) в структуре браунмиллерита.

A_2MnGaO_5 ($V_{Mn} = +3$). Известен Al-содержащий аналог — Ca_2MnAlO_5 , который рассматривали как составляющую часть цементов и не исследовали как возможный магнито-резистивный материал.²⁶ Привлекательность структуры браунмиллерита для изучения зависимости магнитных и транспортных свойств слоистых манганитов от состава и степени окисления марганца заключается также в широких возможностях «адаптации» структуры браунмиллерита к изменению анионного состава и валентности марганца. Устойчивость октаэдрического окружения марганца в степенях окисления от +3 до +4 обеспечивает стабильность перовскитного слоя MnO_2 , в то время как наличие анионных вакансий в тетраэдрических слоях $B'O$ позволяет изменять анионный состав. В настоящем обзоре обсуждены аспекты синтеза браунмиллеритов $A_2MnBO_{5+\delta}$ ($A = Ca, Sr$; $B = Ga, Al$) и родственных соединений, их кристаллические структуры и магнитные свойства.

II. Общие сведения о кристаллической структуре браунмиллеритов $A_2BB'O_5$

Браунмиллерит $A_2BB'O_5$ — анион-дефицитный аналог структуры перовскита ABO_3 , кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки, связанными с параметром ячейки кубического перовскита $a_{пер}$ следующими соотношениями: $a \approx \sqrt{2}a_{пер}$, $b \approx 4a_{пер}$, $c \approx \sqrt{2}a_{пер}$. Структуру браунмиллерита можно представить как результат упорядоченного чередования слоев AO , BO_2 и $B'O$ вдоль оси b элементарной ячейки в последовательности $BO_2-AO-B'O-AO-BO_2$ (половина периода повторяемости вдоль оси c). Анионные вакансии располагаются упорядоченно в слоях $B'O$, которые получаются из перовскитного слоя $B'O_2$ (рис. 3,а) путем удаления половины атомов кислорода таким образом, что анионные вакансии образуют цепочки, ориентированные вдоль оси $a = [110]_{пер}$ (рис. 3,б). Цепочки вакантных анионных позиций чередуются с цепочками позиций, занятых атомами кислорода вдоль направления $c = [110]_{пер}$. За счет образования и упорядоченного расположения анионных вакансий координационное окружение катионов B' преобразуется из октаэдрического в тетраэдрическое.

Таким образом, в структуре браунмиллерита можно выделить чередующиеся слои октаэдров BO_6 и тетраэдров $B'O_4$. Тетраэдры $B'O_4$ в слое $B'O$ связаны между собой общими вершинами и образуют тетраэдрические цепи, ориентированные вдоль оси a . Атомы кислорода в слоях $B'O$ смещены относительно их позиций в структуре идеального кубического перовскита благодаря кооперативным вра-

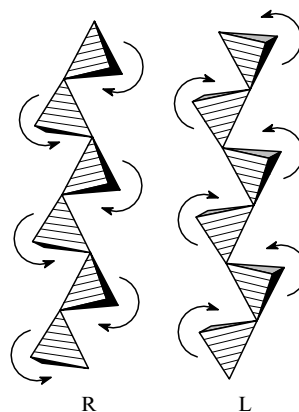


Рис. 4. Цепи тетраэдров в структуре браунмиллерита. Стрелками указаны направления поворота тетраэдров.

щениям тетраэдров в цепях вокруг оси $b = [001]_{пер}$ (рис. 4). За счет образования анионных вакансий и кооперативных смещений атомов кислорода координационное число катионов A , расположенных между этими слоями, уменьшается с 12 до $8 + 2$, где два расстояния $A-O$ значительно больше.

Тетраэдры $B'O_4$ с различным направлением вращения (по часовой стрелке (ЧС) и против часовой стрелки (ПЧС)) чередуются друг с другом вдоль тетраэдрической цепи (см. рис. 4). Тетраэдрические цепи могут иметь две конфигурации — левую (L) и правую (R), являющиеся зеркальными отображениями друг друга.^{27,28} Если трансляция на вектор $[110]_{пер}$ переводит ЧС-тетраэдр одной цепи в ЧС-тетраэдр другой, то обе цепи будут иметь одинаковую конфигурацию (обе L или обе R), но если посредством трансляции на $[110]_{пер}$ ЧС-тетраэдр одной цепи переводится в ПЧС-тетраэдр другой цепи и наоборот, то конфигурация таких цепей различна (L и R). Преобразование L- и R-цепей друг в друга не изменяет координационные полиэдры катионов A , B и B' и соответствующие межатомные расстояния, операции симметрии такого преобразования являются операциями симметрии исходной перовскитной структуры.^{27,28} Следовательно, L- и R-цепи должны быть энергетически эквивалентны и иметь равную вероятность образования.

Для большинства браунмиллеритов рассматривают три варианта пространственной симметрии, отвечающие различным способам упорядочения тетраэдрических цепей разной конфигурации. В отсутствие порядка в расположении L- и R-цепей структура имеет пространственную симметрию $Imma$. В структуре с нецентросимметричной пространственной группой $I2mb$ все тетраэдрические цепи одинаковы (рис. 5,а), а пространственной группе $Pnma$ соответствует чередование слоев $B'O$, составленных из цепей либо L-, либо R-типа (рис. 5,б). Однако картина упорядочения тетраэдрических цепей может быть сложнее, чем представленные варианты. Упорядочение тетраэдрических цепей L- и R-типа может происходить в пределах одного слоя $B'O$, что приводит к увеличению периода повторяемости элементарной ячейки вдоль оси c . Сверхструктурные рефлексы, отвечающие упорядоченному чередованию тетраэдрических цепей вдоль этой оси, наблюдали для браунмиллеритов Sr_2CuGaO_5 ,²⁹ $Ba_2In_2O_5$,³⁰ а также для родственных браунмиллериту $Ga_{12}12$ фаз $LnSr_2GaCu_2O_7$ (Ln — редкоземельный элемент), которые содержат браунмиллеритоподобные тетраэдрические слои GaO .^{27,28}

Единая модель для всех типов подобных сверхструктур была предложена Ламбертом с соавт.³¹ Согласно этой модели, структуру браунмиллерита можно рассматривать как соразмерно модулированную с базовой ромбической эле-

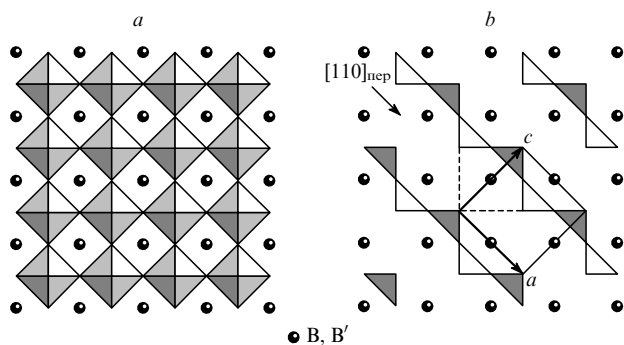


Рис. 3. Строение слоев BO_2 в структуре перовскита (а) и слоев $B'O$ в структуре браунмиллерита $A_2BB'O_5$ (б).

Катионы A находятся выше и ниже слоя; элементарная ячейка перовскита выделена штриховой линией.

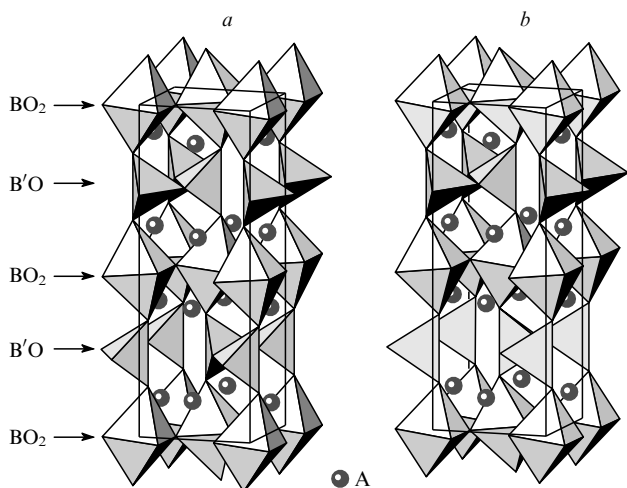


Рис. 5. Кристаллические структуры модификаций браунмиллерита с пространственной группой $I2mb$ (a) и $Pnma$ (b).

ментарной ячейкой с параметрами $a \approx \sqrt{2}a_{\text{пер}}$, $b \approx 4a_{\text{пер}}$, $c \approx \sqrt{2}a_{\text{пер}}$, вектором модуляции $\mathbf{q} = \gamma\mathbf{c}^*$ и (3+1)-мерной пространственной группой $Imma(00\gamma)s00$.[‡] Можно построить модель чередования тетраэдрических цепей в такой структуре с использованием ступенчатой функции модуляции заселенности, которая определена в (3+1)-мерном пространстве интервалом шириной $\Delta(x_4)$ и центром этого интервала x_4^0 по оси a_4 . Атому с координатой x_4 внутри интервала Δ присваивается заселенность 1, а вне интервала — 0. Чтобы определить ширины интервалов ступенчатых функций модуляции заселенности и положения центров этих интервалов, необходимо рассмотреть действие операций симметрии (3+1)-мерной пространственной группы $Imma(00\gamma)s00$ на атомы кислорода в тетраэдрическом слое B'O, учитывая, что изменение конфигурации тетраэдрической цепи не должно приводить к изменению состава тетраэдрического слоя и появлению дефектов в последовательности расположения тетраэдров вдоль цепи. Если рассматривать сечение структуры браунмиллерита плоскостью $(x, 1/4, z)$, т.е. в плоскости слоя B'O, то последовательность атомов Oa–Ga1–Oc–Ga1 отвечает образованию тетраэдрической цепи R-типа, а последовательность Ga2–Ob–Ga2–Od — образованию цепи L-типа (рис. 6). Так как только одна из цепей может присутствовать в данном месте кристаллической структуры, необходимо определить ширину интервала Δ ступенчатой функции, равную $1/2$ для всех атомов в этом слое. Атомы Oa и Oc принадлежат одной и той же тетраэдрической цепи, а значит, должны присутствовать в структуре одновременно. Фазы ступенчатых функций модуляции заселенности этих атомов должны совпадать, т.е. $t(Oa) = t(Oc)$, что приводит к следующему соотношению между координатой t центров доменов ступенчатых функций и γ -компонентой вектора модуляции (см. рис. 6 для случая $\gamma = 1/2$)

$$t = \frac{1 - \gamma}{4}.$$

Учитывая, что $t = x_4 - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{av}$ ($\mathbf{r}_{av}$ — вектор, описывающий положение атома в базовой структуре), координата x_4^0 центра домена для цепи Oa–Ga1–Oc–Ga1 определяется как

[‡] Основы описания модулированных структур в рамках формализма пространственных групп размерности > 3 (с подробным списком литературы) изложены в международных кристаллографических таблицах.³²

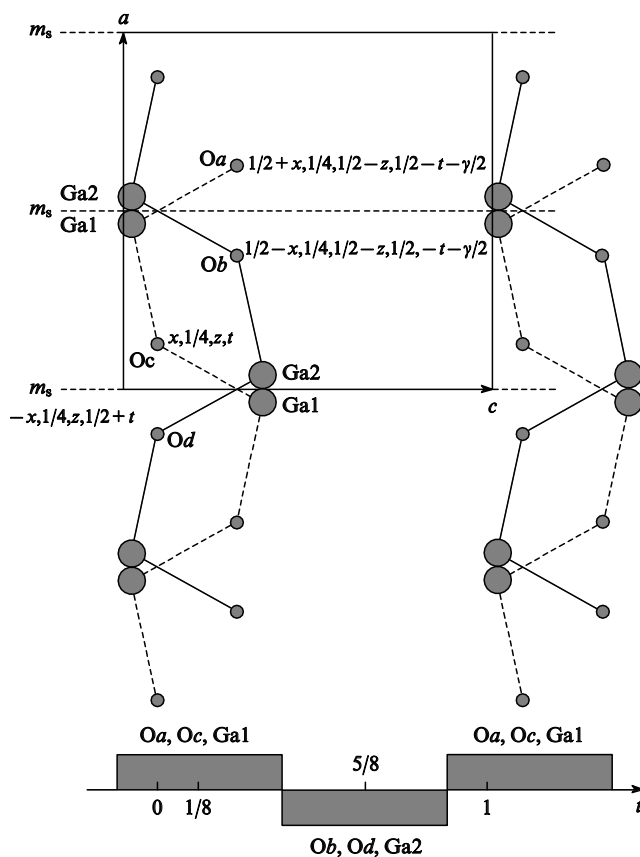


Рис. 6. Расположение атомов в слое B'O ($x, 1/4, z$) для цепей R- и L-тетраэдров.

Последовательность Oa–Ga1–Oc–Ga1 (штриховая линия) отвечает R-цепи; последовательность Ga2–Ob–Ga2–Od (сплошная линия) отвечает L-цепи; координаты (x, y, z, t) приведены для атомов кислорода; положение доменов ступенчатой функции модуляции дано для $\gamma = 1/2$.

$$x_4^0(R) = \frac{1}{2} + \frac{1 - \gamma}{4} + \gamma z.$$

Цепь Ga2–Ob–Ga2–Od связана с цепью Oa–Ga1–Oc–Ga1 плоскостью симметрии m_s , сдвигающей фазу модуляции на $1/2$

$$x_4^0(L) = \frac{1 - \gamma}{4} + \gamma z + 1/2,$$

т.е. при $\Delta(x_4) = 1/2$ обе цепи не могут одновременно присутствовать в одном и том же месте кристаллической структуры. Трансляция на период повторяемости базовой структуры вдоль оси c (т.е. между двумя соседними цепями в слое) приводит к сдвигу фазы модуляции на величину γ . Таким образом, последовательность чередования тетраэдрических цепей L- и R-типа оказывается однозначно определенной величиной γ -компоненты вектора модуляции. Данная модель применима для любых значений γ -компоненты. Пространственная симметрия трехмерной структуры может быть выведена из операций симметрии (3+1)-мерной пространственной группы $Imma(00\gamma)s00$ для любого рационального значения компоненты γ и начальной фазы модуляции t (табл. 1).³¹ Как видно из табл. 1, структуры браунмиллерита с пространственными группами $I2mb$ и $Pnma$ отвечают предельным случаям $\gamma = 0$ и $\gamma = 1$.

Таблица 1. Трехмерные пространственные группы структуры браунмиллерита с вектором модуляции $q = \gamma c^*$ и $(3+1)$ -мерной пространственной группой $Im\bar{m}a(00\gamma)s00$ для возможных значений γ и t (r, s, v, t, μ — целые числа).

$\gamma = r/s$ ($r < s$)	Пространственная группа при		
	$t = v/2s$	$t = (2v + 1)/4s$	прочие t
$\gamma = 0$	$I2mb$	$I2mb$	$I2mb$
$r = 2t, s = 2\mu + 1$	$I2_1/m$	$I2mb$	Im
$r = 2t + 1, s = 2\mu + 1$	$Pnma$	$Pnmb$	$Pnm2_1$
$s = 2\mu$	$Pcmb$	$Pcma$	$Pcm2_1$
$\gamma = 1$	$Pnma$	$Pnmb$	$Pnm2_1$

Кристаллическая структура браунмиллерита — подходящая матрица для размещения ян-теллеровских катионов в октаэдрических позициях. Общей чертой браунмиллеритов, содержащих переходные металлы, является увеличение двух аксиальных межatomных расстояний В—О в октаэдрах VO_6 по сравнению с четырьмя экваториальными. Такое искажение обусловлено не электронным строением катиона В, а чередованием связанных общими вершинами октаэдров VO_6 и тетраэдров $B'O_4$ вдоль оси b . Так как длины связей В'—О короче, чем длины связей В—О из-за различия координационных чисел, то сокращение расстояния В'—О_{акс} требует компенсирующего увеличения расстояния В—О_{акс}. Действительно, аксиальное искажение октаэдров VO_6 наблюдается не только в случае катионов, способных проявлять эффект Яна–Теллера, таких как Cu^{2+} , но и в случае катионов, не способных проявлять этот эффект (табл. 2). Примерами могут служить браунмиллериты, содержащие Fe^{3+} (электронная конфигурация d^5). Заселение октаэдрической позиции ян-теллеровским катионом должно способствовать образованию структуры браунмиллерита за счет дополнительной стабилизации искаженного октаэдрического окружения. Следовательно, выбор метода синтеза Mn-содержащих браунмиллеритов должен предусматривать возможность сохранения для катионов марганца формальной степени окисления +3.

Таблица 2. Расстояния В—О (В = Cu, Fe) в медь- и железосодержащих браунмиллеритах.

Оксид	$d(B-O_{\text{экс}}), \text{\AA}$	$d(B-O_{\text{акс}}), \text{\AA}$	Ссылки
$LaCaCuGaO_5$	1.916–1.922	2.406	24, 25
$LaSrCuGaO_5$	1.888–1.934	2.436–2.478	22, 23
$PrSrCuGaO_5$	1.731–2.112	2.494	23
$NdSrCuGaO_5$	1.913–1.930	2.407–2.409	23
$Ca_2Fe_2O_5$	1.957–1.970	2.114–2.130	33–35
$Sr_2Fe_2O_5$	1.940–2.028	2.202–2.217	36, 37
Ca_2FeAlO_5	1.942–1.954	2.217	38
Ca_2FeGaO_5	1.954–1.959	2.128	39

III. Синтез Mn-содержащих браунмиллеритов

Для синтеза Mn-содержащих браунмиллеритов $A_2MnB'O_5$ (A = Ca, Sr; B' = Ga, Al) применяют керамический метод. Выбор температуры синтеза и парциального давления кислорода, при котором проводят твердофазную реакцию, существенно влияет на фазовый состав получающихся продуктов, а также на степень упорядочения катионов марганца и В' между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями. При керамическом синтезе $Ca_2MnB'O_5$ из $CaCO_3$, оксидов (Mn_2O_3 , MnO_2) или оксалата марганца и оксидов B'_2O_3 при 1200–1250°C в потоке инертного газа (N_2) образуются одно-

фазные продукты с полным упорядочением катионов марганца и В' (по данным метода дифракции нейтронов).^{40, 41} Синтез тех же веществ на воздухе требует более высоких температур (1300–1350°C) и повышенного парциального давления кислорода (для стабилизации фазы). На основе анализа инфракрасных спектров Ca_2MnAlO_5 было предположено, что увеличение температуры синтеза этого соединения способствует частичному разупорядочению катионов марганца и алюминия.²⁶ При синтезе Ca_2MnGaO_5 на воздухе при 1300°C образуются примеси перовскитной фазы, предположительно с разупорядоченным расположением катионов марганца и галлия.⁴⁰ Разупорядочение этих катионов (до 5% Mn в Ga-позициях) наблюдали и при синтезе Sr_2MnGaO_5 в токе азота при 1350°C.^{41, 42} В то же время при 1200°C в токе аргона была получена полностью упорядоченная структура $SrCaMnGaO_5$.⁴³

С учетом сказанного выше можно сделать вывод, что образованию упорядоченной слоистой структуры браунмиллерита способствует понижение температуры твердофазной реакции и парциального давления кислорода. Последнее требуется для сохранения у катионов марганца формальной степени окисления +3 и анионной стехиометрии соединения, равной или близкой к номинальному составу браунмиллерита $A_2MnB'O_5$ (это позволяет использовать различие в координационном окружении катионов марганца (октаэдр) и В' (тетраэдр) для стабилизации упорядоченной слоистой фазы). Например, увеличение координационного числа катионов В' до 6 приводит к образованию неупорядоченных перовскитных фаз с трехмерным октаэдрическим каркасом, даже несмотря на сохранение $V_{Mn} = +3$. Так, соединения Ln_2MnGaO_6 (Ln = La, Nd) имеют ромбическую структуру типа $GdFeO_3$, в которой катионы марганца и галлия статистически располагаются в октаэдрических позициях.^{44, 45} Сходная ситуация установлена для твердых растворов $La_{2-x}Sr_xMnGaO_6$ ($x = 0.7$), кристаллизующихся в моноклинной сингонии (пр. гр. $I2/c$), в которых степень окисления марганца меняется.^{46, 47} Изменение стехиометрического соотношения между количествами марганца и галлия также препятствует образованию слоистой структуры браунмиллерита. Твердые растворы $SrMn_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.33$) имеют структуру неупорядоченного кубического перовскита, а для $0.33 < x < 0.5$ обнаружена двухфазная область.⁴⁸

Мы предположили, что оптимальных условий образования браунмиллеритов Ca_2MnGaO_5 и Sr_2MnGaO_5 можно достичь, если синтез проводить в откачанных запаянных кварцевых ампулах из CaO (SrO), предварительно приготавленных разложением соответствующих карбонатов в динамическом вакууме (10^{-2} мбар, 900°C), Mn_2O_3 , Ga_2O_3 . Используя химически высокоактивные оксиды щелочноземельных металлов, при низком парциальном давлении кислорода в ампуле можно получать однофазные упорядоченные браунмиллериты уже при 1000°C.^{40, 49, 50} Образцы, содержащие оксиды щелочных металлов, необходимо готовить в сухой камере в атмосфере инертного газа без примесей водяного пара и CO_2 .

Гетеровалентное замещение трехвалентного катиона на двухвалентный в В'-позиции дает возможность синтезировать браунмиллериты с валентностью марганца несколько большей, чем +3. Получены твердые растворы $Ca_2MnGa_{1-x}Zn_xO_{5+\delta}$ с $x = 0.1$ ($\delta = 0.075$, $V_{Mn} = +3.25$) и $x = 0.2$ ($\delta = 0.08$, $V_{Mn} = +3.36$), причем соединения с повышенной степенью окисления марганца образуются, если синтез проводить на воздухе при температуре 1200°C.⁴⁰ Обработывая исходный браунмиллерит $Ca_2MnGaO_{5+\delta}$ с $\delta = 0$ при низкой температуре и высоком давлении кислорода, можно добиться дальнейшего окисления марганца. Внедрение кислорода в это соединение происходит в жестких условиях ($T = 415^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 80$ атм), причем достигнуто

значение δ , равное только 0.39, т.е. полного окисления марганца до $V_{Mn} = +4$ не происходит.⁴⁰ Отжиг $Sr_2MnGaO_{5+\delta}$ в более мягких условиях ($T = 415^\circ C$, $p_{O_2} = 1-20$ атм) приводит к практически полному окислению до $\delta = 0.47-0.505$. Получить $Sr_2MnGaO_{5+\delta}$ с промежуточными значениями индекса кислородной нестехиометрии $0 < \delta < 0.5$ можно путем восстановления полностью окисленного $Sr_2MnGaO_{5.5}$ в замкнутом контуре с фиксированным заданным парциальным давлением кислорода.⁵¹ При таком синтезе вещество отжигается в циркулирующем потоке смеси аргон–кислород, в котором требуемое парциальное давление кислорода поддерживают при помощи поглотителя (геттера) Cu/Cu_2O и контролируют электрохимической ячейкой с твердым кислород-ионным электролитом. Таким способом при $415^\circ C$ были получены фазы с $\delta = 0.13$ ($lg p_{O_2} = -5.19$), $\delta = 0.41$ ($lg p_{O_2} = -4.04$) и $\delta = 0.46$ ($lg p_{O_2} = -1.12$). В интервале $0.13 < \delta < 0.41$ обнаружена двухфазная область, в которой присутствуют восстановленная фаза с $\delta = 0.13$ и окисленная фаза с $\delta = 0.41$.

IV. Кристаллическая структура $A_2MnB'O_{5+\delta}$ ($A = Ca, Sr$; $B' = Ga, Al$; $\delta \approx 0$)

Параметры элементарных ячеек и пространственные группы Mn-содержащих браунмиллеритов с разным индексом кислородной нестехиометрии приведены в табл. 3. На основании данных метода порошковой рентгеновской дифракции авторы работы²⁶ предложили для Ca_2MnAlO_5 примитивную ромбическую элементарную ячейку. Последующее изучение этого соединения методом дифракции нейтронов при низкой температуре показало, что оно кристаллизуется в пространственной группе $I2mb$.⁴¹ Для Ga-содержащего аналога $Ca_2MnGaO_{5.045}$ образование $Pnma$ -модификации браунмиллерита было однозначно установлено с помощью методов электронной дифракции и порошковой рентгеновской дифракции.⁴⁰ Уточнение структуры $Ca_2MnGaO_{5.045}$ методом Ритвелда по данным порошковой рентгеновской дифракции

с использованием модели $Pnma$ позволило с хорошей точностью аппроксимировать экспериментальные результаты.

Однако с использованием методов нейтронной дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения показано, что реальная структура $Ca_2MnGaO_{5.045}$ намного сложнее идеальной модели $Pnma$. Модель $Pnma$ дает разумное описание рентгеновской дифрактограммы, но описание нейтронограммы с использованием этой модели приводит к высоким значениям факторов недостоверности. Можно отметить систематически заниженную расчетную интенсивность для рефлексов с $h + k + l = 2n$ и немонотонную зависимость полуширины рефлексов от межплоскостного расстояния. Данные эффекты обусловлены присутствием в образце двух полиморфных модификаций структуры браунмиллерита с пространственными группами $Pnma$ и $I2mb$. С учетом фазы со структурой $I2mb$ описание дифракционного профиля значительно улучшается, однако при разностном синтезе Фурье фазы $Pnma$ присутствуют дополнительные максимумы, отвечающие неполному упорядочению тетраэдрических цепей (89% цепей одного типа и 11% цепей другого типа в каждом тетраэдрическом слое вместо 100% цепей одного типа в идеальной модели $Pnma$). Результаты нейтронографического уточнения можно связать с одновременным присутствием в структуре $Ca_2MnGaO_{5.045}$ доменов с симметрией $Pnma$ и $I2mb$. Данные электронной микроскопии высокого разрешения подтверждают такую модель.⁴⁰ Для $Ca_2MnGaO_{5.045}$ на рис. 7 представлены электронные микрофотографии высокого разрешения вдоль кристаллографического направления $[101]$ и изображения, полученные преобразованием Фурье, соответствующие фазам симметрии $Pnma$ и $I2mb$. На рис. 7,а отчетливо видны рефлексы типа hkl , $k \neq 2n$, отсутствующие на рис. 7,с, так что «кажущийся» период повторяемости вдоль оси b для фазы $I2mb$ оказывается вдвое короче, чем для фазы $Imma$ ($b = 15.3 \text{ \AA}$).

Помимо кристаллитов, отвечающих строго одному из вариантов ($Pnma$ или $I2mb$), были найдены кристаллиты, в которых узкие протяженные домены фазы $I2mb$ присут-

Таблица 3. Кристаллографические данные для браунмиллеритов $A_2MnB'O_{5+\delta}$ ($A = Ca, Sr$; $B' = Ga, Al$).

Состав	Параметры элементарной ячейки, Å			Пространственная группа	Индекс кислородной нестехиометрии		T, K	Ссылки
	a	b	c		значение	метод определения ^a		
$Ca_2MnAlO_{5+\delta}$	5.244(2)	14.904(2)	5.465(1)	См. ^b	—		293	26
	5.23135(8)	14.9533(3)	5.46258(9)	$I2mb$	0	ТГА, ДН	2	41
$Ca_2MnGaO_{5+\delta}$	5.2685(4)	15.301(1)	5.4686(5)	$Pnma$	0.045	ХА, ДН	293	40
	5.2712(7)	15.267(1)	5.4722(6)	$Pnma$	0.09	ХА	293	40
	5.302(1)	14.940(4)	5.428(2)	$Pnma$	0.39	ХА	293	40
	5.278(1)	15.216(4)	5.479(1)	$Pnma$	0.075	ХА	293	40
$Ca_2MnGa_{0.9}Zn_{0.1}O_{5+\delta}$	5.278(1)	15.163(5)	5.486(1)	$Pnma$	0.08	ХА	293	40
$SrCaMnGaO_{5+\delta}$	5.3196(2)	15.7817(6)	5.4925(2)	$I2mb$	0.035	ХА, ДН	290	43
	5.30562(6)	15.7705(2)	5.48090(7)	$I2mb$	0.035	ХА, ДН	2	43
$Sr_2MnGaO_{5+\delta}$	5.4023(5)	16.130(2)	5.5645(7)	$I2mb, Imma$	—0.03	ХА	293	51
	5.3717(6)	16.234(2)	5.5033(6)	$Imma$	0	ТГА	293	42
	5.35450(2)	16.2256(6)	5.4888(2)	$Imma$	0	ТГА, ДН	2	41
	5.3863(1)	16.1971(3)	5.5257(1)	$I2mb, Imma$	0.01	ХА, ДН	293	52
	5.3894(4)	16.193(1)	5.5348(4)	$Imma$	0.025	ХА	293	51
	5.3700(5)	16.240(2)	5.4976(4)	$Imma$	0.13	ХА	293	51
	5.3628(3)	8.0193(8)	5.4066(3)	$Bnmm$	0.41	ХА	293	51
	5.3666(6)	7.959(2)	5.3861(5)	$Bmmm$	0.46	ХА	293	51
	3.7995(1)	—	7.9209(3)	$P4/nmm$	0.505	ХА	293	51
	5.3834(2)	5.3652(2)	7.9448(2)	$Cmmm$	0.5	ТГА, ДН	293	48

^aПриняты следующие обозначения: ТГА — термогравиметрический анализ, ДН — дифракция нейтронов, ХА — химический анализ.

^bПримитивная ромбическая ячейка.

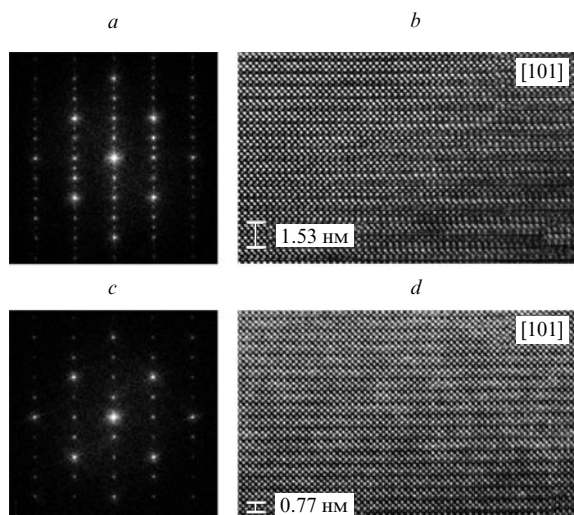


Рис. 7. Электронные микрофотографии высокого разрешения (a, c) и соответствующие фурье-образы вдоль кристаллографического направления [101] (b, d) для $\text{Ca}_2\text{MnGaO}_{5.045}$, показывающие присутствие доменов фаз $Pnma$ (a, b) и $I2mb$ (c, d).

ствуют в матрице структуры $Pnma$. Таким образом, реальная структура $\text{Ca}_2\text{MnGaO}_{5.045}$ представляет собой смесь полиморфных модификаций $Pnma$ и $I2mb$ как на уровне отдельных кристаллитов (что при нейтронографическом уточнении учитывается как вклад второй фазы $I2mb$), так и на уровне узких доменов в пределах одного кристаллита, что наблюдается по нейтронографическим данным как присутствие цепей с различной ориентацией в фазе $Pnma$.

Замещение половины атомов кальция на атомы стронция в $\text{Ca}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$ приводит к подавлению образования модификации $Pnma$. Кристаллическую структуру $\text{SrCaMnGaO}_{5.035}$ уточняли по данным нейтронной порошковой дифракции в полностью упорядоченной модели $I2mb$.⁴³ Аналогичную модель использовали для расчета структуры $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$ ($\delta < 0$) по данным методов порошковой рентгеновской⁴⁹ и нейтронной дифракции.^{52, 53} Однако было найдено, что структурная модель $Imma$ с неупорядоченным расположением L- и R-цепей тетраэдров лучше описывает профиль дифракции нейтронов для $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$ (хотя для этого соединения различие в качестве уточнения с использованием моделей $I2mb$ и $Imma$ не так значительно, как для $\text{Ca}_2\text{MnAlO}_5$).^{41, 52} Это видно при сравнении значений фактора несходности χ^2 (см.⁴¹):

Оксид	$\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$	$\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$	$\text{Ca}_2\text{MnAlO}_5$	$\text{Ca}_2\text{MnAlO}_5$
Пр. гр.	$Imma$	$I2mb$	$Imma$	$I2mb$
χ^2	3.30	5.28	27.5	2.99

В действительности упорядочение тетраэдрических цепей в $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$ имеет более сложный характер по сравнению с идеализированными моделями $I2mb$ и $Imma$. Исследования электронной дифракции для $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$ показали присутствие сверхструктурных рефлексов, соответствующих упорядочению L- и R-цепей в слоях GaO вдоль оси c .⁵⁴ Эти рефлексы могут быть проиндексированы с вектором модуляции $q = (1/2)c^*$, что согласно модели Ламберта (см. главу II) соответствует последовательности чередования цепей тетраэдров L–R–L–R–L вдоль оси c и может быть описано в ромбической элементарной ячейке с удвоенным параметром c , чему соответствует трехмерная пространственная группа $Pcmb$ (рис. 8). Такая модель подтверждена с помощью метода электронной микроскопии высокого разрешения.⁵⁴

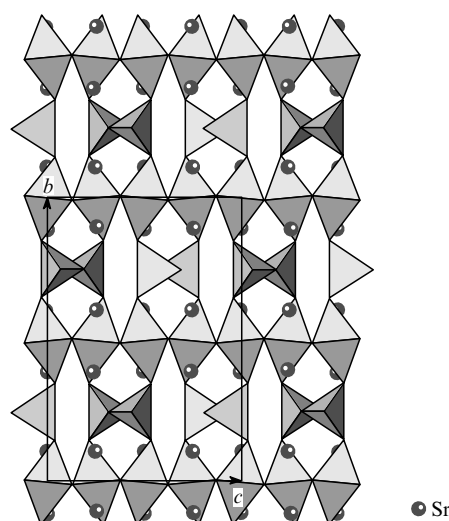


Рис. 8. Модель кристаллической структуры $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$ с L–R–L–R-типом упорядочения цепей тетраэдров.

Две различные проекции тетраэдров GaO_4 соответствуют двум типам цепей.

Наряду с правильно упорядоченными фрагментами фазы $Pcmb$ были обнаружены блоки с другой последовательностью сдвига упорядоченных тетраэдрических слоев, отвечающих моноклинной элементарной ячейке ($a = 17.100 \text{ \AA}$, $b = 5.406 \text{ \AA}$, $c = 11.118 \text{ \AA}$, $\beta = 108.97^\circ$, пр. гр. $P2/c$) (рис. 9), а также многочисленные дефекты, связанные с нарушением порядка чередования тетраэдрических L- и R-цепей.

Таким образом, на примере $\text{Ca}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$ и $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$ показано, что анализ структуры браунмиллеритных фаз значительно усложнен многообразием вариантов упорядочения тетраэдрических цепей. Даже такой чувствительный к положению атомов кислорода метод, как порошковая нейтронная дифракция, является недостаточным для определения реальной структуры браунмиллеритов и должен быть использован в комбинации с локальными дифракционными методами — электронной дифракцией в просвечивающем электронном микроскопе и электронной

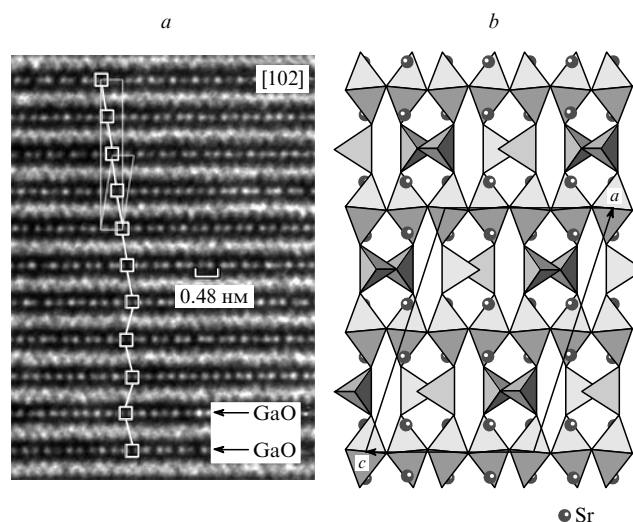


Рис. 9. Электронно-микроскопические изображения высокого разрешения дефектов в структуре $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$ (a) и модель этой структуры с моноклинной симметрией $P2/c$ (b).

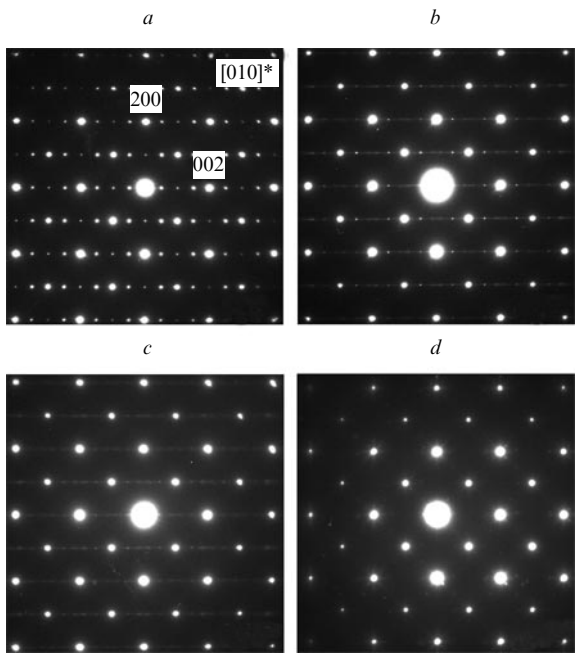


Рис. 10. Электронограммы зоны [010]* для $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$ при комнатной температуре (a), 620 (b), 665 (c) и 905°C (d).

микроскопией высокого разрешения. Электронная дифракция при высоких температурах позволяет установить влияние условий синтеза и термообработки на характер упорядочения цепей тетраэдров. Электронограммы зоны [010]* для $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$, снятые при нагреве от комнатной температуры до $\sim 900^\circ\text{C}$, представлены на рис. 10.⁵⁴ Видно, что при 620°C интенсивность сателлитных рефлексов, отвечающих сверхструктуре $q = (1/2)c^*$, уменьшается и появляются полосы диффузного рассеяния, ориентированные вдоль оси c^* . При 665°C сателлиты полностью исчезают, но полосы диффузного рассеяния сохраняются, что свидетельствует об отсутствии дальнего порядка в расположении цепей тетраэдров при этой температуре. Упорядочение полностью подавляется при температуре $\sim 900^\circ\text{C}$ (рис. 10,d), которая меньше минимальной температуры синтеза Mn-содержащих браунмиллеритов (1000°C). Значит, то или иное упорядоченное состояние цепей тетраэдров реализуется не при температуре синтеза браунмиллеритной фазы, а в процессе последующего охлаждения образца. Следовательно, характер такого упорядочения должен существенно зависеть от скорости охлаждения.

Особенностью всех браунмиллеритов $\text{A}_2\text{MnB}'\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}; \text{B}' = \text{Ga}, \text{Al}; \delta \approx 0$) является сильное искажение октаэдров MnO_6 . Значения экваториальных и аксиальных межатомных расстояний Mn–O для различных членов этого семейства, определенные по данным дифракции нейтронов, представлены в табл. 4. Непосредственно сравнивать межатомные расстояния нельзя, так как данные получены для соединений с разным содержанием кислорода и при разных температурах, однако видно, что для всех структур два аксиальных расстояния Mn–O значительно больше четырех экваториальных. Такая деформация координационного полиэдра характерна для ян–теллеровского катиона Mn^{3+} в высокоспиновом состоянии $t_{2g}^3e_g^1$. Следует отметить, что аксиальное межатомное расстояние Mn–O зависит от среднего радиуса катиона в A-позиции и возрастает с 2.239 для $\text{A} = \text{Ca}$ до 2.308 для $\text{A} = \text{Sr}$, Ca и до 2.368 Å для $\text{A} = \text{Sr}$. Как будет показано ниже, это расстояние также зависит от степени окисления марганца.

Таблица 4. Межатомные расстояния Mn–O в структурах браунмиллеритов $\text{A}_2\text{MnB}'\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}; \text{B}' = \text{Ga}, \text{Al}$) с $\delta \approx 0$.

Состав	$d(\text{Mn}-\text{O})_{\text{экв}}, \text{\AA}$	$d(\text{Mn}-\text{O})_{\text{акс}}, \text{\AA}$	δ	T, K	Ссылки
$\text{Ca}_2\text{MnAlO}_{5+\delta}$	$1.888(2) \times 2$	$2.249(1) \times 2$ $1.909(2) \times 2$	0	2	41
$\text{Ca}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$	$1.899(4) \times 2$ $1.918(4) \times 2$	$2.239(3) \times 2$	0.045	293	40
$\text{SrCaMnGaO}_{5+\delta}$	$1.890(6) \times 2$ $1.941(6) \times 2$ $1.888(6) \times 2$ $1.932(6) \times 2$	$2.308(2) \times 2$ $2.299(2) \times 2$	0.035	290 2	43 43
$\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$	$1.9302(1) \times 4$ $1.91872(7) \times 4$	$2.368(3) \times 2$ $2.375(1) \times 2$	0.01 0	293 2	52 41

V. Особенности окисления браунмиллеритов $\text{A}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$)

Увеличение формальной степени окисления марганца в $\text{A}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$ вследствие гетеровалентного замещения в катионной подрешетке или внедрения атомов кислорода приводит к переходу от электронной конфигурации $t_{2g}^3e_g^1$ к $t_{2g}^3e_g^0$, сопровождающемуся подавлением эффекта Яна–Теллера и уменьшением аксиального расстояния Mn–O в октаэдрах MnO_6 . Для $\text{Ca}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$ и твердых растворов на его основе это расстояние монотонно уменьшается с повышением степени окисления марганца (V_{Mn}).^{40, 55}

Оксид	$\text{Ca}_2\text{MnGaO}_{5.045}$	$\text{Ca}_2\text{MnGa}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{5.08}$	$\text{Ca}_2\text{MnGaO}_{5.39}$
V_{Mn}	+ 3.09	+ 3.36	+ 3.78
$d(\text{Mn}-\text{O}), \text{\AA}$	2.239(3)	2.221(9)	1.873(9)

В последнем соединении октаэдр MnO_6 «аксиально сжат» (аксиальное расстояние Mn–O меньше, чем экваториальные). Так как аксиальные связи Mn–O ориентированы практически параллельно оси b , их сокращение приводит к уменьшению параметра b элементарной ячейки. В случае $\text{Ca}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$ и $\text{Ca}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{5+\delta}$ зависимость параметра b от V_{Mn} практически линейна (рис. 11). Таким образом, параметр b «чувствителен» к изменению степени окисления марганца. Область возможной кислородной нестехиометрии для $\text{Ca}_2\text{MnAlO}_5$ не исследована, однако можно предположить, что это соединение может иметь переменный состав по кислороду, так как параметр b для образца, синтезированного на воздухе,²⁶ значительно меньше соответствующего параметра для образца, приготовленного в

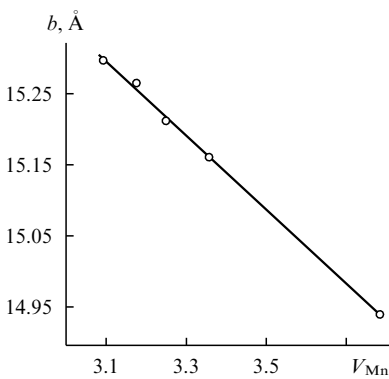


Рис. 11. Зависимость параметра b от V_{Mn} для $\text{Ca}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$ и $\text{Ca}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{5+\delta}$.

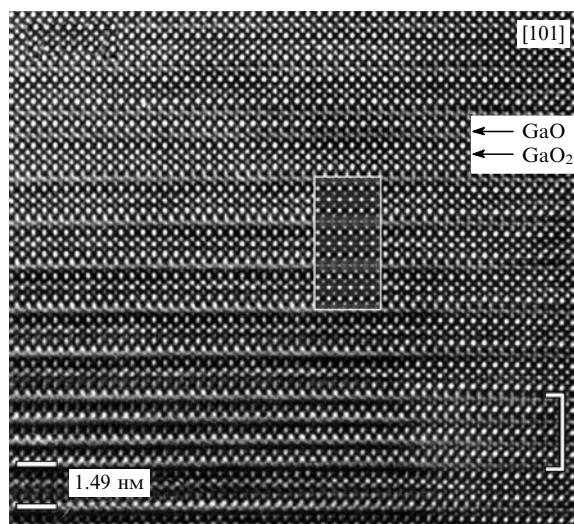


Рис. 12. Электронные микрофотографии высокого разрешения вдоль направления [101] для $\text{Ca}_2\text{MnGaO}_{5.39}$.

С помощью квадратной скобки показан блок исходной восстановленной фазы со структурой $I2mb$. На вставке в центре приведено теоретическое изображение, рассчитанное по модели $Pnmc2_1$.

инертной атмосфере,⁴¹ т.е. при синтезе на воздухе получают более окисленные образцы.

При гетероовалентном замещении Ga на Zn существенно меняется только параметр b , а параметры a и c , а также степень ромбического искажения элементарной ячейки изменяются мало, в основном за счет варьирования среднего ионного радиуса катионов в позициях В и В'. Внедрение избыточного кислорода (увеличение индекса δ), напротив, приводит к значительному уменьшению степени ромбического искажения, что выражается в росте параметра a и уменьшении параметра c (см. табл. 3). Этот эффект связан с изменением геометрии части анион-дефицитных слоев $\text{GaO}_{1+\delta}$ при появлении дополнительных атомов кислорода. Исследование с использованием методов электронной дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения показало, что внедрение кислорода в структуру $\text{Ca}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$ происходит негетомогенно.⁴⁰ При окислении затрагивается только половина анион-дефицитных слоев GaO , при этом реализуется упорядоченное расположение слоев GaO_2 и $\text{GaO}\square$ ($\square$ — анионная вакансия) (рис. 12). Идеализированная структура окисленного материала может быть представлена такой последовательностью слоев:



при этом два последовательных Ga-слоя симметрически не связаны. Такая структура может быть описана в рамках пространственной группы $Pnmc2_1$, являющейся нецентросимметричной подгруппой группы $Pnma$. Соотношение параметров элементарной ячейки с соответствующими параметрами для кубического перовскита следующие: $a \approx 4a_{\text{пер}}$, $b \approx c \approx \sqrt{2}a_{\text{пер}}$. Упорядоченное расположение слоев $\text{GaO}\square$ и GaO_2 нарушается в присутствии блоков исходной восстановленной фазы со структурой $I2mb$. Структура полностью окисленного соединения отвечает идеальной формуле $\text{Ca}_2\text{MnGaO}_{5.5}$ ($\text{Ca}_4(\text{Mn}_2\text{Ga})\text{GaO}_{11}$), соответствующей формуле третьего члена гомологического ряда браунмиллеритоподобных структур $A_{n+1}B_nV'O_{3n+2}$ ($n = 3$, рис. 13). В данной структуре три слоя октаэдров BO_6 ($B = \text{Mn}, \text{Ga}$) разделены слоем тетраэдров $\text{B}'\text{O}_4$ ($B' = \text{Ga}$). Согласно указанному составу, степень окисления марганца в данных фрагментах равна +4, однако в образце, окисленном при $p_{\text{O}_2} = 80$ атм,

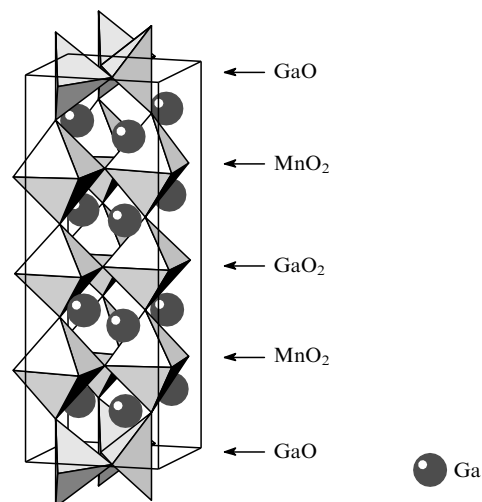


Рис. 13. Модель кристаллической структуры полностью окисленной фазы $\text{Ca}_2\text{MnGaO}_{5.5}$.

среднее значение степени окисления марганца составило +3.78 из-за наличия областей с исходной структурой $I2mb$, в которых $V_{\text{Mn}} \approx +3$. Возможно, при более высоком парциальном давлении кислорода и большей длительности термообработки можно получить соединение с идеальной формулой $\text{Ca}_2\text{MnGaO}_{5.5}$.

Для оксида $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$ зависимость параметров элементарной ячейки от V_{Mn} и содержания кислорода более сложная.^{51, 56} Объем элементарной ячейки, степень ее ромбического искажения и параметр c закономерно уменьшаются с ростом δ (рис. 14, см. табл. 3). Поведение параметров a и b в областях $+2.94 \leq V_{\text{Mn}} \leq +3.26$ (слабо окисленная область) и $+3.82 \leq V_{\text{Mn}} \leq +4.01$ (сильно окисленная область) различно. В слабо окисленной области параметр a уменьшается, а b увеличивается; в сильно окисленной области, наоборот, параметр a увеличивается, а b уменьшается. Происходят также изменения метрики элементарной ячейки и пространственной симметрии. В слабо окисленной области сохраняется структура браунмиллерита. В сильно окисленной области рефлексы hkl , $k \neq 2n$, имеют нулевую интенсивность, что соответствует элементарной ячейке с параметрами

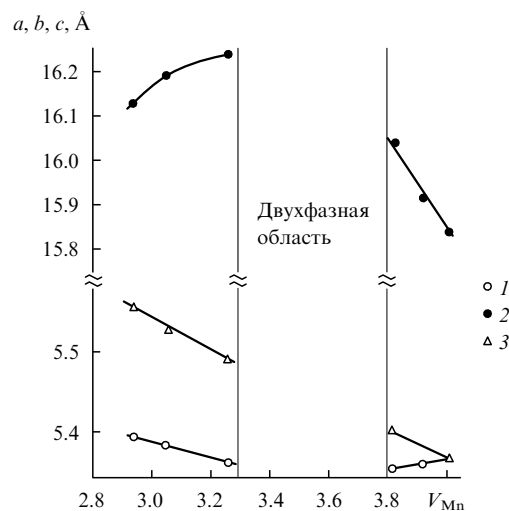


Рис. 14. Зависимость параметров элементарной ячейки a (1), b (2), c (3) от степени окисления марганца в $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$.

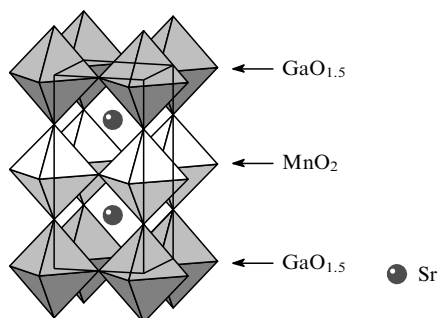


Рис. 15. Кристаллическая структура $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5.5}$.

$a \approx c \approx \sqrt{2}a_{\text{пер}}$, $b \approx 2a_{\text{пер}}$ и пространственной группой $Bm\bar{m}m$. Для $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5.505}$ прогрессирующее уменьшение ромбического искажения в конечном счете приводит к образованию тетрагональной элементарной ячейки с $a \approx a_{\text{пер}}$, $c \approx 2a_{\text{пер}}$ и пространственной группой $P4/mmm$ (рис. 15). Для окисленной фазы $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5.5}$ по нейтронографическим данным (см. табл. 3) также установлена⁴⁸ ромбическая структура. Вероятно, разногласия исследователей относительно кристаллографической симметрии, определенной для этого соединения (см. работы^{48, 51, 52, 56}), могут быть вызваны различиями процедуры приготовления образцов или разным содержанием в них кислорода, находящимся за пределами погрешностей использованных методов определения.

Характер структурных изменений, происходящих при окислении $\text{Ca}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$ и $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$, сходен с характером изменений под влиянием внедренных атомов фтора в структуры браунмиллеритов LaACuGaO_5 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$).⁵⁷ При фторировании LaACuGaO_5 в случае $A = \text{Sr}$ образуется тетрагональная фаза с $a \approx a_{\text{пер}}$, $c \approx 2a_{\text{пер}}$, а в случае $A = \text{Ca}$ ромбическая симметрия сохраняется, хотя степень ромбического искажения существенно уменьшается. Аналогично при окислении Mn-содержащих браунмиллеритов образование тетрагональной структуры происходит только при $A = \text{Sr}$. Структура тетрагональной фазы $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5.5}$ по данным метода рентгеновской дифракции близка к структуре оксофторида $\text{LaSrCuGa}(\text{O},\text{F})_{6-\delta}$ (см.^{53, 57}). Возможно, что различия в окислении Ca- и Sr-содержащих фаз обусловлены стерическими затруднениями при внедрении сверхстехиометрических атомов кислорода. Координационное число для A-катиона в тетрагональной структуре $P4/mmm$ должно быть равно 12 в случае полного заселения всех анионных позиций или 11, если 1/4 атомов кислорода в Ga-слое отсутствует, как в $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5.5}$. Реализация больших координационных чисел затруднительна в случае Ca-системы (ионный радиус Ca^{2+} составляет 1.35 Å), но возможна для большего по радиусу (1.44 Å) иона Sr^{2+} . В то же время фторирование LaACuGaO_5 протекает как анионный обмен $\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{F}^-$; при этом формальная степень окисления меди не меняется. Вследствие этого в структуре оксофторидов $\text{LaACuGa}(\text{O},\text{F})_{6-\delta}$ сохраняется сильное ян–теллеровское искажение октаэдров CuO_6 , и перовскитная субъединица вследствие орбитального упорядочения вытянута вдоль направления, перпендикулярного слоям CuO_2 . Внедрение кислорода в манганиты со структурой браунмиллерита происходит как окислительный процесс; при этом ян–теллеровская деформация подавляется.

Внедрение кислорода в $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$ в отличие от внедрения в $\text{Ca}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$ происходит в каждый слой GaO. Как показал расчет кристаллической структуры $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5.46}$, координационное число атомов галлия возрастает с 4 до 5, причем координационный полиэдр у галлия — искаженная

тригональная бипирамида, хотя атомы кислорода в слое $\text{GaO}_{1+\delta}$ упорядочены не полностью. При определенных значениях δ упорядочение атомов кислорода и анионных вакансий можно наблюдать при помощи электронной дифракции. Для $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5.41}$ такое упорядочение приводит к понижению симметрии до моноклинной $P2/m$ ($a = 10.813$, $b = 8.019$, $c = 8.486$ Å, $\beta = 108.57^\circ$). Структурная модель этого оксида была предложена на основании аналогии слоев $\text{GaO}_{1+\delta}$ и анион-дефицитных слоев $\text{MnO}_{1.5}$ в соединениях $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}$; $B = \text{Mn}, \text{Cu}$),^{58–61} $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$,⁶² а также $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$ (см.⁶³). Слои $\text{Mn}(\text{Cu})\text{O}_{1.5}$ построены из связанных общими вершинами тетрагональных пирамид $\text{Mn}(\text{Cu})\text{O}_5$ (рис. 16, a, b). Возможное расположение полиэдров GaO_5 , соответствующее параметрам ячейки и пространственной симметрии $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5.41}$, представлено на рис. 16, c. Необходимо также ввести небольшие смещения атомов галлия и кислорода для преобразования тетрагональных пирамид в тригональные бипирамиды GaO_5 (рис. 16, d).

Наблюдаемые изменения параметров элементарной ячейки $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$ с изменением индекса δ можно объяснить, если принять во внимание следующие тенденции:

- уменьшение среднего размера катионов марганца при увеличении степени окисления от +3 до +4 ($r(\text{Mn}^{3+}) = 0.79$ Å, $r(\text{Mn}^{4+}) = 0.68$ Å);
- подавление ян–теллеровского искажения октаэдров MnO_6 ;
- уменьшение искажения слоев MnO_2 за счет уменьшения угла наклона октаэдров MnO_6 относительно оси a ;
- увеличение среднего межатомного расстояния Ga–O при увеличении координационного числа атомов галлия за счет появления дополнительных атомов кислорода в Ga-слое.

Уменьшение ромбического искажения с увеличением δ происходит за счет взаимодействия галлия с внедренными

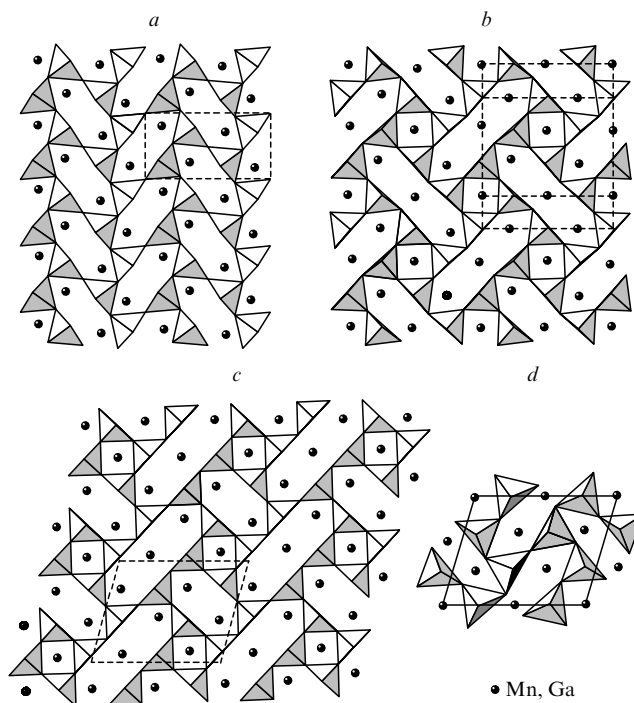


Рис. 16. Расположение слоев тетрагональных пирамид MnO_5 в структурах $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$ (a) и $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.5}$ (b), а также тетрагональных пирамид GaO_5 в структуре $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5.41}$ (c) (d — преобразование тетрагональных пирамид GaO_5 в тригональные бипирамиды).

атомами кислорода. Когда они занимают вакантные анионные позиции в слое $\text{GaO}_{1+\delta}$, расстояние между двумя ближайшими атомами галлия из соседних тетраэдрических цепей и дополнительным атомом кислорода слишком велико. Чтобы его уменьшить, атомы галлия из соседних цепей смещаются по направлению к позиции В катионов в структуре кубического перовскита, уменьшая таким образом расстояние между цепями тетраэдров и параметр элементарной ячейки c , который практически линейно зависит от V_{Mn} , а следовательно, от δ . Две противоположные тенденции вносят вклад в изменение параметра a . С увеличением степени окисления марганца в $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$ экваториальное расстояние $\text{Mn}-\text{O}$ уменьшается.

δ	-0.003	0.025	0.13	0.46	0.47
$d(\text{Mn}-\text{O})_{\text{эв}}, \text{\AA}$	1.945(20)	1.9243(5)	1.9222(4)	1.9010(1)	1.8998(1)

В слабо окисленной области это приводит к уменьшению параметра a и сопровождается усилением искажения цепей тетраэдров за счет увеличения угла кооперативного поворота тетраэдров GaO_4 вокруг оси b , что можно проследить по изменению валентного угла $\text{Ga}-\text{O}-\text{Ga}$ с $134.4(5)^\circ$ в $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{4.97}$ до $131.4(5)^\circ$ в $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5.025}$. Однако дальнейшее уменьшение ромбического искажения и формирование тетрагональной структуры в сильно окисленной области требует увеличения угла $\text{Ga}-\text{O}-\text{Ga}$ ($165.8(4)^\circ$ в $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5.46}$), что в конечном счете приводит к росту параметра a в этой области.

С увеличением степени окисления марганца аксиальное искажение октаэдров MnO_6 постепенно уменьшается. Это сказывается на значениях аксиальных расстояний $\text{Mn}-\text{O}$

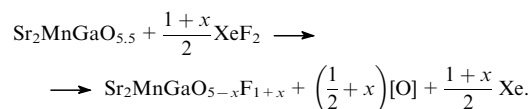
δ	-0.03	0.025	0.13	0.46	0.5
$d(\text{Mn}-\text{O})_{\text{акс}}, \text{\AA}$	2.411(4)	2.372(5)	2.225(8)	1.983(6)	1.956(3)

Так как аксиальная связь $\text{Mn}-\text{O}$ направлена вдоль оси b , то можно было бы ожидать уменьшения соответствующего параметра элементарной ячейки. Однако параметр b в слабо окисленной области возрастает. Это можно объяснить уменьшением искажения слоев MnO_2 за счет уменьшения угла наклона октаэдров MnO_6 по отношению к оси a . Валентный угол $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ в плоскости MnO_2 возрастает с $169.5(10)^\circ$ ($\delta = -0.03$) до $173.7(3)^\circ$ ($\delta = 0.025$), $176.8(5)^\circ$ ($\delta = 0.13$) и становится равным 180° для $\delta = 0.46, 0.47, 0.505$. Одновременно аксиальная связь $\text{Ga}-\text{O}$ становится длиннее: $1.816(5)$ ($\delta = -0.03$), $1.847(5)$ ($\delta = 0.025$), $1.977(9)$ ($\delta = 0.13$). Вследствие удлинения этой связи и выравнивания аксиальных связей $\text{Mn}-\text{O}$ параллельно оси b параметр b в слабо окисленной области увеличивается, даже несмотря на уменьшение аксиального расстояния $\text{Mn}-\text{O}$.

VI. Сложные оксофториды $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5-x}\text{F}_{1+x}$

Для изменения состава анионной подрешетки и степени окисления марганца в браунмиллерите $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$ помимо анионов кислорода также могут быть использованы анионы фтора. Кислород и фтор — кристаллохимически схожие элементы. Их анионы имеют близкие ионные радиусы ($r_{\text{F}^-} = 1.29$, $r_{\text{O}^{2-}} = 1.35 \text{\AA}$ для координационного числа 2). Известно несколько примеров успешного внедрения фтора в структуры сложных оксидов марганца с образованием соответствующих фторпроизводных: $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_{1+x}$,⁶⁴ $\text{LaSrMnO}_4\text{F}$,⁶⁵ $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{F}_2$.⁶⁶ В работе⁵⁷ показана возможность синтеза фторпроизводных медьсодержащих браунмиллеритов LaACuGaO_5 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) при помощи XeF_2 как фторирующего агента. Такую же методику использовали для синтеза оксофторидов $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5-x}\text{F}_{1+x}$. Детали применения дифторида ксенона для фторирования сложных оксидов и подробный анализ процессов, происхо-

дящих при фторировании, можно найти в обзоре⁶⁷. Оксофториды $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5-x}\text{F}_{1+x}$ были получены из полностью окисленного $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5.5}$ при $500-600^\circ\text{C}$ путем реакции анионного обмена, сопровождающейся уменьшением формальной степени окисления марганца.^{56, 68}



Восстановление в реакции с дифторидом ксенона осуществляется за счет стенок медной ампулы, используемой в качестве реакционного контейнера. При этом кислород, выделяющийся при анионном обмене, поглощается с образованием геттера $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, регулирующего парциальное давление кислорода в ходе реакции. Оксофториды $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5-x}\text{F}_{1+x}$ кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр. $P4/mmm$) с параметрами элементарной ячейки $a \approx a_{\text{пер}}$, $c \approx 2a_{\text{пер}}$ (табл. 5). Как было показано при расчете валентных усилий и энергии кристаллической решетки, обмен части кислорода на фтор и внедрение дополнительных атомов фтора происходят в Ga -слоях, в результате чего последние приобретают состав $\text{GaO}_{1-x}\text{F}_{1+x}$ и все анионные позиции в них оказываются заполненными. Интересно сравнить изменение поведения соединений $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$, допированных фтором либо кислородом, с изменением степени окисления марганца. Изменение межатомных расстояний $\text{Mn}-\text{O}$ для фторированных и окисленных кислородом соединений иллюстрирует рис. 17,а. В обоих случаях экваториальное расстояние $\text{Mn}-\text{O}$ в октаэдрах MnO_6 возрастает с уменьшением V_{Mn} (уменьшением δ или увеличением содержания фтора): с 1.8998 ($V_{\text{Mn}} = +4$) до $1.9222 \text{\AA}$ ($V_{\text{Mn}} = +3.26$, $\delta = 0.13$)⁵¹ и $1.9411 \text{\AA}$ ($V_{\text{Mn}} = +3.39$, $x_{\text{F}} = 0.61$), что отвечает увеличению ионного радиуса марганца при восстановлении.

Для образцов $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$ ($\delta \approx 0.5$) восстановление также сопровождается удлинением аксиальных расстояний $\text{Mn}-\text{O}$ вследствие эффекта Яна–Теллера. Для твердых растворов $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5-x}\text{F}_{1+x}$, наоборот, наблюдается прогрессирующее сжатие октаэдров MnO_6 с уменьшением степени окисления марганца. Аксиальное расстояние $\text{Mn}-\text{O}$ в $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{4.78}\text{F}_{1.22}$ ($1.876(8) \text{\AA}$) значительно короче, чем в $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5.5}$ ($1.956(3) \text{\AA}$). Таким образом, восстановление путем фторирования сопровождается изменением типа эффекта Яна–Теллера с аксиально-растянутого на аксиально-сжатый. Можно предположить, что этот эффект связан с конкуренцией между изменением энергии кристаллической решетки и энергией стабилизации структуры за счет ян–теллеровского искажения октаэдрического окружения атомов марганца.

В образцах $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$, допированных кислородом, аксиальное растяжение октаэдров MnO_6 частично компенсируется уменьшением аксиального расстояния $\text{Ga}-\text{O}$ за счет снижения координационного числа галлия до 4. Для твердых растворов $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5-x}\text{F}_{1+x}$ аксиальное расстояние $\text{Ga}-\text{O}$ не меняется при варьировании состава твердого раствора,

Таблица 5. Кристаллографические данные для оксофторидов $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5-x}\text{F}_{1+x}$.

Условия фторирования	Параметры элементарной ячейки, $\text{\AA}$		V_{Mn}
	a	c	
Исходный оксид (без XeF_2)	3.8003(7)	7.948(3)	+4.00
1 : 1 XeF_2 , 500°C , 10 ч	3.8557(3)	7.7843(8)	+3.78
1 : 1 XeF_2 , 600°C , 20 ч	3.865(1)	7.779(3)	+3.54
1 : 3 XeF_2 , 600°C , 20 ч	3.8794(3)	7.7328(6)	+3.39

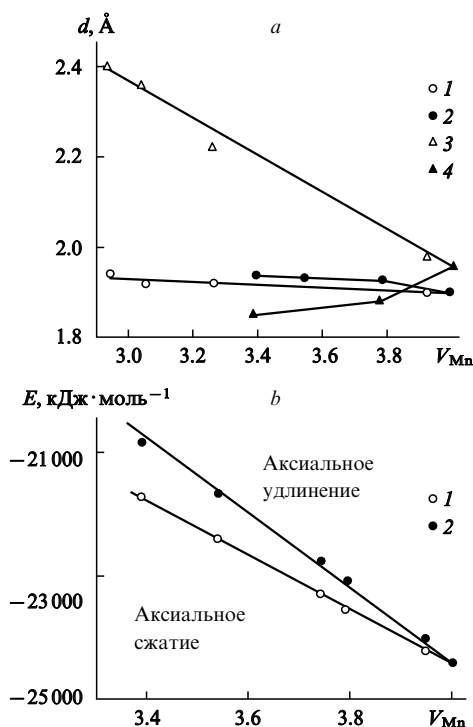


Рис. 17. Зависимости расстояний (Mn–O)_{экв} (1, 2) и (Mn–O)_{акс} (3, 4) в $Sr_2MnGaO_{5+\delta}$ (1, 3) и $Sr_2MnGaO_{5-x}F_{1+x}$ (2, 4) (a) и энергии кристаллической решетки $Sr_2MnGaO_{5-x}F_{1+x}$ с аксиально сжатыми (1) и аксиально растянутыми (2) октаэдрами MnO_6 (b) от степени окисления марганца.

так как все анионные позиции в Ga-слое полностью заняты и координационное число атомов галлия не меняется. Таким образом, в этом случае удлинение аксиальной связи Ga–O в отсутствие ее компенсирующего сокращения должно приводить к слишком большим расстояниям Sr–O и соответствующим потерям в энергии кристаллической решетки (рис. 17,b).

Изменение типа ян–теллеровского искажения при переходе от $Sr_2MnGaO_{5.5}$ к $Sr_2MnGaO_{5-x}F_{1+x}$ должно привести к изменению типа орбитального упорядочения, как это установлено для твердых растворов $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$.⁶⁹ Изменение содержания стронция и неодима и, следовательно, формальной степени окисления марганца приводит при $x = 0.6$ к смене типа ян–теллеровского искажения с аксиально-сжатого ($0.55 < x < 0.6$, $d(Mn-O)_{экв} = 1.948$ Å, $d(Mn-O)_{акс} = 1.906$ Å) на аксиально-растянутый ($x > 0.6$, $d(Mn-O)_{экв} = 1.894$ Å, $d(Mn-O)_{акс} = 1.955$ Å). Причиной изменения характера ян–теллеровского искажения является смена типа орбитального упорядочения с $d(x^2-y^2)$ на $d(z^2)$, что в свою очередь сопровождается сменой А-типа (антиферромагнитно упорядоченные ферромагнитные плоскости) магнитной структуры на С-тип (ферромагнитно упорядоченные антиферромагнитные плоскости) и переходом металл–диэлектрик при $x = 0.6$.

VII. Магнитные и транспортные свойства браунмиллеритов $A_2MnB'O_{5+\delta}$ (A = Ca, Sr; B' = Ga, Al) и их производных

Несмотря на различия в кристаллической структуре, вызванные разным упорядочением цепей тетраэдров, магнитная структура браунмиллеритов $A_2MnB'O_{5+\delta}$ (A = Ca, Sr; B' = Ga, Al) с $\delta \approx 0$ в основном одинакова. Все они переходят в антиферромагнитно упорядоченное состояние при

Таблица 6. Магнитные характеристики браунмиллеритов $A_2MnB'O_{5+\delta}$ (A = Ca, Sr; B' = Ga, Al).

Оксид	μ , μ_B	T_N , К	Ссылки
Ca_2MnAlO_5	3.53(2)	152	41
Ca_2MnGaO_5	3.61(5)	160	52
$SrCaMnGaO_5$	3.30(2)	180	43
Sr_2MnGaO_5	3.16(6)	183	52
	3.26(3)	180	41
$Sr_2MnGaO_{5.5}$	2.1(1)	110	52

$T_N = 150–180$ К. Значения насыщенных магнитных моментов (μ) и температуры Нееля (T_N), определенные по данным нейтронной дифракции для разных составов, представлены в табл. 6. Значения магнитных моментов находятся в хорошем соответствии с теоретически ожидаемыми для Mn^{3+} (электронная конфигурация $3d^4$, $t_{2g}^3e_g^1$). Магнитные моменты атомов марганца ориентированы перпендикулярно слоям MnO_2 . Все восстановленные браунмиллериты имеют антиферромагнитную структуру G-типа, в которой магнитная элементарная ячейка совпадает с кристаллографической, а магнитные моменты на соседних атомах марганца упорядочены антипараллельно не только в слоях MnO_2 , но и между соседними слоями (рис. 18,a).

Магнитное взаимодействие в структуре браунмиллерита носит трехмерный характер, несмотря на то что расстояние между атомами марганца вдоль оси b приблизительно в два раза больше, чем в плоскости ac . Трехмерный характер магнитного упорядочения предполагает наличие значительного сверхобменного взаимодействия между последовательными слоями MnO_2 вдоль направления b ромбической элементарной ячейки. Прямым доказательством наличия такого взаимодействия являются данные спектроскопии ЯКР.⁵⁵ Частота локального магнитного поля на атоме галлия на два порядка превосходит рассчитанную частоту поля диполя. Таким образом, наблюдаемое локальное поле имеет преимущественно контактную природу, что обусловлено сверхобменным взаимодействием между ионами марганца через «немагнитный» тетраэдр GaO_4 . Для $Sr_2MnGaO_{5.5}$ также обнаружена антиферромагнитная структура, но отличная от магнитной структуры восстановленного соединения. В этой структуре плоскости MnO_2 , в которых магнитные моменты атомов марганца упорядочены антиферромагнитно, являются ферромагнитно спаренными, что соответ-

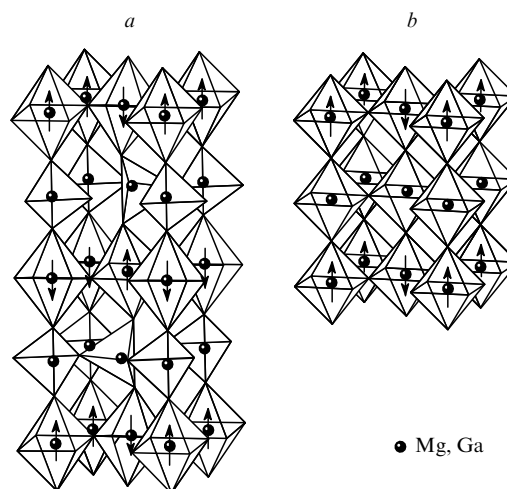


Рис. 18. Магнитная структура Sr_2MnGaO_5 (G-тип) (a) и $Sr_2MnGaO_{5.5}$ (C-тип) (b).

существует С-типу перовскитных магнитных структур (рис. 18, б). Магнитная элементарная ячейка остается тетрагональной и имеет объем, вдвое больший, чем кристаллографическая. Параметры магнитной и кристаллографической элементарных ячеек связаны между собой следующими соотношениями: $a_m = \sqrt{2}a_c$, $c_m = c_c$. Изменение типа магнитной структуры при переходе от $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$ к $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5.5}$ происходит благодаря появлению новых атомов кислорода в Ga-слоях, которые дополнительно стабилизируют магнитную структуру С-типа за счет дальнего «диагонального» сверхобменного взаимодействия через октаэдры GaO_6 .⁵² Взаимодействие через октаэдры $\text{Ga}(\text{O},\text{F})_6$ также приводит к ферромагнитному упорядочению антиферромагнитных плоскостей в $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5-x}\text{F}_{1+x}$ ($T_N = 70\text{ K}$, $\mu = 1.5(1)\mu_B$).⁷⁰ Однако в отличие от $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$ и $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5.5}$ в структуре оксофторидов магнитные моменты ориентированы не перпендикулярно, а параллельно слоям MnO_2 , что может быть связано с изменением типа орбитального упорядочения. Такое предположение было высказано на основе анализа межатомных расстояний в структуре оксофторидов.⁶⁸

Для $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5.5}$ методами нейтронной дифракции и спектроскопии мюонного резонанса удалось обнаружить неоднородность магнитной структуры, выраженную в появлении ниже 180 K малых областей ($\sim 40\text{ \AA}$) с магнитной структурой G-типа в матрице с магнитной структурой С-типа.⁵² При уменьшении значения δ до 0.41 вместо магнитных корреляций ближнего порядка G-типа наблюдается сосуществование двух регулярных магнитных структур: при $T = 140\text{ K}$ образуется антиферромагнитная структура G-типа, а при $T = 110\text{ K}$ появляется составляющая С-типа.⁷¹ Сосуществование этих двух магнитных структур, характеризующихся дальним порядком, наблюдалось также и для $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5.5}$ (см.⁴⁸). Одной из возможных причин такого явления может быть локальное упорядочение атомов кислорода в слое $\text{GaO}_{1+\delta}$, определяющее разный характер взаимодействия двух соседних слоев MnO_2 . Действительно, такое упорядочение с понижением симметрии до моноклинной экспериментально установлено в $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5.41}$ (см.^{51, 56}).

Сложные оксиды $\text{Ca}_2\text{MnGaO}_{5.045}$, $\text{Ca}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_5$ ($x = 0.1 - 0.2$),⁵⁵ SrCaMnGaO_5 (см.⁴³) являются изоляторами, для которых температурная зависимость электрического сопротивления может быть с приемлемой точностью описана обычным активационным законом. Для SrCaMnGaO_5 обнаружен магнеторезистивный эффект, составляющий 85% в поле 6 Тл и возрастающий до 90% в поле 13 Тл при 159 K.⁴³

VIII. Оксид $\text{Ca}_{2.5}\text{Sr}_{0.5}\text{GaMn}_2\text{O}_8$ — второй член гомологического ряда браунмиллеритоподобных структур

Гомологический ряд браунмиллеритоподобных структур $A_{n+1}B_nV'O_{3n+2}$ образуется путем увеличения числа октаэдрических слоев в структуре браунмиллерита. Член гомологического ряда с номером n содержит блоки из n слоев октаэдров VO_6 , разделенных одним слоем тетраэдров $V'O_4$. Второй среди сложных оксидов марганца член этого семейства $\text{Ca}_{2.5}\text{Sr}_{0.5}\text{GaMn}_2\text{O}_8$ синтезирован на воздухе при 1100°C.⁷² Для синтеза этого соединения не требуется инертная атмосфера, так как степень окисления марганца равна +3.5. Данный оксид кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. $Pcm2_1$, $a = 5.4294(1)$, $b = 11.3722(3)$, $c = 5.2983(1)\text{ \AA}$) (рис. 19). Октаэдры MnO_6 в структуре этого соединения искажены, но характер искажения отличается от наблюдаемого в браунмиллерите. Октаэдр MnO_6 характеризуется пятью малыми (1.857(10)–1.950(4) Å) и одним большим (2.163(5) Å) расстоянием Mn–O. Длинная аксиальная связь Mn–O направлена в сторону тетраэдрического слоя; малое аксиальное расстояние соответствует связям Mn–O–Mn

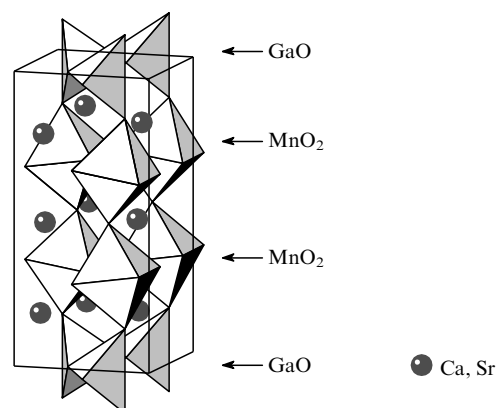


Рис. 19. Кристаллическая структура $\text{Ca}_{2.5}\text{Sr}_{0.5}\text{GaMn}_2\text{O}_8$.

между октаэдрическими слоями. Такое распределение атомов, по-видимому, обеспечивает оптимальную координацию А-катионов, расположенных между октаэдрическими слоями. В температурном интервале между 150 и 125 K рассматриваемый оксид $\text{Ca}_{2.5}\text{Sr}_{0.5}\text{GaMn}_2\text{O}_8$ переходит в антиферромагнитно упорядоченное состояние с магнитными моментами, ориентированными перпендикулярно слоям MnO_2 ($\mu = 3.09(1)\mu_B$). В слое MnO_2 существует антиферромагнитное взаимодействие между ближайшими атомами марганца, в то время как соседние октаэдрические слои и пары октаэдрических слоев, разделенные слоями GaO , взаимодействуют друг с другом ферромагнитно. Переход в магнитно упорядоченное состояние сопровождается резким падением электрического сопротивления (которое тем не менее остается слишком высоким, чтобы рассматривать этот переход как переход диэлектрик–металл) и магнеторезистивным эффектом в 50% в поле 80 кЭ.⁷²

Восстановление марганца в структуре $\text{Ca}_{2.5}\text{Sr}_{0.5}\text{GaMn}_2\text{O}_8$ путем замещения части двухвалентных катионов щелочно-земельного металла на трехвалентные катионы приводит к трансформации структуры с образованием нового типа анионного упорядочения, впервые обнаруженного для $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$ (см.⁷³). Оксид $\text{Y}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{GaMn}_2\text{O}_{7.9}$ имеет тетрагональную элементарную ячейку с параметрами $a = 7.6373(3)$ и $c = 15.6636(10)\text{ \AA}$, пр. гр. $I4/mmm$.⁷⁴ Структура состоит из чередующихся октаэдрических и тетраэдрических слоев; позиции В статистически заняты атомами марганца и галлия с предпочтительным заселением октаэдрических позиций атомами марганца. В структуре $\text{Y}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{GaMn}_2\text{O}_{7.9}$ вместо цепей тетраэдров, как в структуре браунмиллерита, присутствуют изолированные квадраты тетраэдров, связанных общими вершинами. Координационное окружение В-катиона в этом слое дополняется добавочными атомами кислорода, находящимися между квадратами тетраэдров так, что его координационное число становится равным 5.⁷⁴ Предполагается, что движущей силой образования такой анион-дефицитной структуры является упорядочение кристаллографически различных катионов Sr^{2+} и Y^{3+} .

IX. Заключение

Для направленного синтеза слоистых перовскитоподобных соединений можно использовать различия ионных радиусов, электронного строения и характерных координационных полиэдров разных по кристаллохимическим свойствам катионов. Рассмотренный выше материал наглядно иллюстрирует это на примере сложных оксидов $A_2\text{MnB}'\text{O}_{5+\delta}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$; $B' = \text{Ga}, \text{Al}$) со структурой браунмиллерита. Методика синтеза подобных сложных оксидов должна обес-

печивать оптимальные условия (выбор состава, температуры и парциального давления кислорода) для реализации катионного упорядочения. Наличие анионных вакансий в структуре браунмиллерита позволяет химически модифицировать структуру и изменять свойства за счет варьирования состава анионной подрешетки в мягких условиях, сохраняя первоначально полученное упорядоченное расположение катионов. Такие особенности структуры браунмиллерита, как способность адаптироваться к изменению анионного состава (за счет наличия анион-дефицитных слоев В'О) и устойчивое октаэдрическое окружение катионов марганца в степенях окисления +3 и +4, а также возможность синтеза соединений гомологического ряда $A_{n+1}B_nV'O_{3n+2}$, проявляющих магнеторезистивный эффект (соединения с $n = 1, 2$), дают основание рассматривать браунмиллеритоподобные сложные оксиды марганца как перспективные объекты для создания новых магнеторезистивных материалов.

Обзор написан при финансовой поддержке, оказанной в рамках исследовательских программ «Petroleum Research Fund» (проект 38459-AC5), INTAS (грант для молодых ученых YSF 03-55-1035) и «Государственная поддержка ведущих научных школ РФ» (проект НШ-2033.2003.03). Авторы благодарны сотрудникам лаборатории неорганической кристаллохимии Химического факультета МГУ и лаборатории электронной микроскопии Антверпенского университета (EMAT, RUCA) за помощь в работе и плодотворное обсуждение результатов. А.М.Абакумов также благодарит Благотворительный Фонд РАН за финансовую поддержку.

Литература

1. R.V.Helmut, J.Wecker, B.Holzappel, L.Schultz, K.Samwer. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2331 (1993)
2. S.Jin, T.H.Tiefel, M.McCormack, R.A.Fastnacht, R.Ramesh, L.H.Chen. *Science*, **264**, 413 (1994)
3. C.N.R.Rao, A.K.Cheetham. *Science*, **272**, 369 (1996)
4. A.P.Ramirez. *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 8171 (1997)
5. Y.Tokura, Y.Tomioka, H.Kuwahara, A.Asamitsu, Y.Morimoto, M.Kasai. *J. Appl. Phys.*, **79**, 5288 (1996)
6. J.M.D.Coe, M.Viret, S.von Molnar. *Adv. Phys.*, **48**, 167 (1999)
7. J.B.Goodenough. *Phys. Rev.*, **100**, 564 (1955)
8. J.B.Goodenough. *J. Appl. Phys.*, **81**, 5330 (1997)
9. D.I.Khomskii, G.A.Sawatsky. *Solid State Commun.*, **102**, 87 (1997)
10. C.N.R.Rao, A.Arulraj, P.N.Santosh, A.K.Cheetham. *Chem. Mater.*, **10**, 2714 (1998)
11. Y.Morimoto, A.Asamitsu, H.Kuwahara, Y.Tokura. *Nature (London)*, **380**, 141 (1996)
12. T.Kimura, Y.Tomioka, H.Kuwahara, A.Asamitsu, M.Tamura, Y.Tokura. *Science*, **274**, 1698 (1996)
13. P.D.Battle, S.J.Blundell, M.A.Green, W.Hayes, M.Honold, A.K.Klehe, N.S.Laskey, J.E.Millburn, L.Murphy, M.J.Rosseinsky, N.A.Samarin, J.Singleton, N.A.Sluchanko, S.P.Sullivan, J.F.Vente. *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, L427 (1996)
14. R.Seshardi, C.Martin, A.Maignan, M.Hervieu, B.Raveau, C.N.R.Rao. *J. Mater. Chem.*, **6**, 1585 (1996)
15. H.Asano, J.Hayakawa, M.Matsui. *Phys. Rev. B*, **56**, 5395 (1997)
16. G.Blasse. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 2863 (1965)
17. A.Benabad, A.Daoudi, R.Salmon, C.Le Flem. *J. Solid State Chem.*, **22**, 121 (1977)
18. J.M.Tarascon, Y.Le Page, W.R.McKinnon, E.Tselepis, P.Barboux, B.G.Bagley, R.Ramesh. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **156**, 317 (1989)
19. M.Catti, G.Dalba, P.Fornasini, M.Molgg. *J. Solid State Chem.*, **112**, 392 (1994)
20. M.Hervieu, C.Michel, D.Pelloquin, A.Maignan, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **132**, 420 (1997)
21. T.P.Beales, M.Molgg, J.R.Gorton, D.C.Sinclair. *Mater. Res. Bull.*, **31**, 1543 (1996)
22. J.T.Vaughey, J.B.Wiley, K.R.Poppelmeier. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **598/599**, 321 (1991)
23. G.Roth, P.Adelmann, R.Knitter, S.Massing, Th.Wolf. *J. Solid State Chem.*, **99**, 376 (1992)
24. A.L.Kharlanov, I.Bryntse, E.V.Antipov, A.V.Luzikova. *Acta Chem. Scand.*, **47**, 434 (1993)
25. A.V.Luzikova, A.L.Kharlanov, E.V.Antipov, H.Müller-Buschbaum. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 326 (1994)
26. F.Puertas, M.T.Blanco Varela, R.Dominguez. *Cem. Concr. Res.*, **20**, 429 (1990)
27. T.Krekels, O.Milat, G.Van Tendeloo, S.Amelinckx, T.G.N.Babu, A.J.Wright, C.Greaves. *J. Solid State Chem.*, **105**, 313 (1993)
28. O.Milat, T.Krekels, G.Van Tendeloo, S.Amelinckx. *J. Phys. I*, **3**, 1219 (1993)
29. M.L.Ruiz-Gonzalez, C.Prieto, J.Alonso, J.Ramirez-Castellanos, J.M.Gonzalez-Calbet. *Chem. Mater.*, **14**, 2055 (2002)
30. P.Berastegui, S.Hull, F.J.Garcia-Garcia, S.-G.Eriksson. *J. Solid State Chem.*, **164**, 119 (2002)
31. S.Lambert, H.Leligny, D.Grebille, D.Pelloquin, B.Raveau. *Chem. Mater.*, **14**, 1818 (2002)
32. *International Tables for Crystallography. Vol. 1.* Kluwer Academic, London, 1999. C. 899
33. A.A.Colville. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **26**, 1469 (1970)
34. J.Berggren. *Acta Chem. Scand.*, **25**, 3616 (1971)
35. P.Berastegui, S.-G.Eriksson, S.Hull. *Mater. Res. Bull.*, **34**, 303 (1999)
36. C.Greaves, A.J.Jacobson, B.C.Tofield, B.E.F.Fender. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **31**, 641 (1975)
37. M.Schmidt, S.G.Campbell. *J. Solid State Chem.*, **156**, 292 (2001)
38. A.A.Colville, S.Geller. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **27**, 2311 (1971)
39. R.Arpe, R.von Schenck, H.Müller-Buschbaum. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **410**, 97 (1974)
40. A.M.Abakumov, M.G.Rozova, B.Ph.Pavlyuk, M.V.Lobanov, E.V.Antipov, O.I.Lebedev, G.Van Tendeloo, D.V.Sheptyakov, A.M.Balagurov, F.Bouree. *J. Solid State Chem.*, **158**, 100 (2001)
41. A.J.Wright, H.M.Palmer, P.A.Anderson, C.Greaves. *J. Mater. Chem.*, **12**, 978 (2002)
42. A.J.Wright, H.M.Palmer, P.A.Anderson, C.Greaves. *J. Mater. Chem.*, **11**, 1324 (2001)
43. P.D.Battle, A.M.Bell, S.J.Blundell, A.I.Coldea, D.J.Gallon, F.L.Pratt, M.J.Rosseinsky, C.A.Steer. *J. Solid State Chem.*, **167**, 188 (2002)
44. J.Toepfer, J.B.Goodenough. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **34**, 467 (1997)
45. E.J.Cussen, M.J.Rosseinsky, P.D.Battle, J.C.Burley, L.E.Spring, J.F.Vente, S.J.Blundell, A.I.Coldea, J.Singleton. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1111 (2001)
46. A.I.Coldea, S.J.Blundell, I.M.Marshall, C.A.Steer, J.Singleton, F.L.Pratt, L.D.Noailles, M.J.Rosseinsky, L.E.Spring, P.D.Battle. *Phys. Rev. B*, **65**, 054402 (2001)
47. P.D.Battle, S.J.Blundell, J.B.Clardige, A.I.Coldea, E.J.Cussen, L.D.Noailles, M.J.Rosseinsky, J.Singleton, J.Sloan. *Chem. Mater.*, **14**, 425 (2002)
48. E.N.Caspi, M.Avdeev, S.Short, J.D.Jorgensen, B.Dabrowski, O.Chmaissem, J.Mais, S.Kolesnik. *J. Solid State Chem.*, **177**, 1456 (2004)
49. A.M.Abakumov, M.G.Rozova, B.Ph.Pavlyuk, M.V.Lobanov, E.V.Antipov, O.I.Lebedev, G.Van Tendeloo, O.L.Ignatchik, E.A.Ovtchenkov, Yu.A.Koksharov, A.N.Vasi'ev. *J. Solid State Chem.*, **160**, 353 (2001)
50. A.M.Abakumov, M.G.Rozova, A.M.Alekseeva, M.V.Lobanov, E.V.Antipov, O.I.Lebedev, G.Van Tendeloo, D.V.Sheptyakov, A.M.Balagurov. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 2233 (2002)
51. A.M.Abakumov, M.G.Rozova, A.M.Alekseeva, M.L.Kovba, E.V.Antipov, O.I.Lebedev, G.Van Tendeloo. *Solid State Sci.*, **5**, 871 (2003)
52. V.Yu.Pomyakushin, A.M.Balagurov, T.V.Elzhov, D.V.Sheptyakov, P.Fisher, D.I.Khomskii, V.Yu.Yushankhai, A.M.Abakumov, M.G.Rozova, E.V.Antipov, M.V.Lobanov, S.J.L.Billinge. *Phys. Rev. B*, **66**, 184412 (2002)
53. D.V.Sheptyakov, A.M.Abakumov, E.V.Antipov, A.M.Balagurov, S.J.L.Billinge, P.Fisher, L.Keller, M.V.Lobanov, B.Ph.Pavlyuk, V.Yu.Pomyakushin, M.G.Rozova. *Appl. Phys. A*, **74**, S1734 (2002)

54. A.M.Abakumov, A.M.Alekseeva, M.G.Rozova, E.V.Antipov, O.I.Lebedev, G.Van Tendeloo. *J. Solid State Chem.*, **174**, 319 (2003)
55. М.В.Лобанов. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2000
56. E.V.Antipov, A.M.Abakumov, A.M.Alekseeva, M.G.Rozova, J.Hadernmann, O.I.Lebedev, G.Van Tendeloo. *Phys. Status Solidi A*, **1** (2004)
57. J.Hadernmann, G.Van Tendeloo, A.M.Abakumov, B.Ph.Pavlyuk, M.Rozova, E.V.Antipov. *Int. J. Inorg. Mater.*, **2**, 493 (2000)
58. K.R.Poeppelmeier, M.E.Leonowicz, J.M.Longo. *J. Solid State Chem.*, **44**, 89 (1982)
59. K.R.Poeppelmeier, M.E.Leonowicz, J.C.Scanlon, J.M.Longo, W.B.Yelon. *J. Solid State Chem.*, **45**, 71 (1982)
60. V.Caignaert, N.Nguyen, M.Hervieu, B.Raveau. *Mater. Res. Bull.*, **20**, 479 (1985)
61. N.R.Khasanova, F.Izumi, Z.Hiroi, M.Takano, Q.Huang, A.Santoro. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **52**, 2381 (1996)
62. M.E.Leonowicz, K.R.Poeppelmeier, J.M.Longo. *J. Solid State Chem.*, **58**, 71 (1985)
63. L.J.Gillie, A.J.Wright, J.Hadernmann, G.Van Tendeloo, C.Greaves. *J. Solid State Chem.*, **167**, 145 (2002)
64. M.V.Lobanov, A.M.Abakumov, A.V.Sidorova, M.G.Rozova, O.G.D'yachenko, E.V.Antipov, J.Hadernmann, G.Van Tendeloo. *Solid State Sci.*, **4**, 19 (2002)
65. L.D.Aikens, R.K.Li, C.Greaves. *Chem. Commun.*, **21**, 2129 (2000)
66. C.Greaves, J.L.Kissick, M.G.Francesconi, L.D.Aikens, L.J.Gillie. *J. Mater. Chem.*, **9**, 111 (1999)
67. А.М.Абакумов, М.Г.Розова, Е.И.Ардашникова, Е.В.Антипов. *Успехи химии*, **71**, 443 (2002)
68. A.M.Alekseeva, A.M.Abakumov, M.G.Rozova, E.V.Antipov, J.Hadernmann. *J. Solid State Chem.*, **177**, 731 (2004)
69. R.Kajimoto, H.Yoshizawa, H.Kawano, H.Kuwahara, Y.Tokura, K.Ohoyama, M.Ohashi. *Phys. Rev. B*, **60**, 9506 (1999)
70. V.Pomjakushin, D.Sheptyakov, P.Fischer, A.Balagurov, A.Abakumov, M.Alekseeva, M.Rozova, E.Antipov, D.Khomskii, V.Yushankhai. *J. Magn. Magn. Mater.*, (2004) (in the press)
71. V.Pomjakushin, D.Sheptyakov, P.Fischer, A.Balagurov, A.Abakumov, M.Alekseeva, M.Rozova, E.Antipov. *Phys. Rev. B*, (2004) (in the press)
72. P.D.Battle, S.J.Blundell, P.N.Santhosh, M.J.Rosseinsky, C.Steer. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 13569 (2002)
73. S.Ya.Istomin, J.Grins, G.Svensson, O.A.Drozhzhin, V.L.Kozhevnikov, E.V.Antipov, J.P.Attfield. *Chem. Mater.*, **15**, 4012 (2003)
74. L.J.Gillie, H.M.Palmer, A.J.Wright, J.Hadernmann, G.Van Tendeloo, C.Greaves. *J. Phys. Chem. Solids*, **65**, 87 (2004)

COMPLEX MANGANESE OXIDES WITH THE BROWNMILLERITE STRUCTURE: SYNTHESIS, CRYSTAL CHEMISTRY AND PROPERTIES

A.M.Abakumov, M.G.Rozova, E.V.Antipov

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-0998*

Structural features and synthetic schemes of complex manganese oxides with the brownmillerite structure $A_2MnB'O_{5+\delta}$ ($A = Ca, Sr$; $B' = Ga, Al$) and their derivatives are analysed. Modern approaches to the description of structures containing different types of chains of tetrahedra are considered; patterns of ordering of such chains are discussed. The influence of the electronic structure and crystal-chemical properties of the B' cations on the possibility of formation of a layered ordered structure is noted. The attention is focused on the anionic non-stoichiometry of brownmillerite phases and the effect of overstoichiometry oxygen (fluorine) on the structure of compounds. Comparative analysis of the properties of oxygen- and fluorine-doped brownmillerites is given. The data on the magnetic structure and transport and magnetoresistive properties of Mn-containing brownmillerites are generalised.

Bibliography — 74 references.

Received 9th March 2004