

Новый класс соединений с необычным магнитным поведением: квазиодномерные сложные оксиды семейства



Г.В.Базуев

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620219 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, факс (343) 374–4495

Обобщены результаты исследований условий синтеза, строения и магнитных свойств квазиодномерных перовскитоподобных сложных оксидов семейства $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$; $A' = \text{Cu, Ni, Co, Zn, Mg}$; B — платиновые металлы, Mn и другие d - и p -элементы). Показано, что низкоразмерная структура этих соединений определяется наличием в ней изолированных цепочек, состоящих из чередующихся в различном соотношении октаэдров с B -катионами и тригональных призм с A' -катионами. Рассмотрены причины образования несоизмерных соединений и методы уточнения их структуры. Показано, что присутствие переходных металлов в составе соединений $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ и квазиодномерный характер их строения обуславливают высокую анизотропию магнитных свойств, в частности сохранение при достаточно высоких температурах внутрицепочечных обменных взаимодействий и низкие температуры трехмерного магнитного упорядочения.

Библиография — 127 ссылок.

Оглавление

I. Введение	835
II. Соразмерные и несоизмерные оксиды	837
III. Низкоразмерные оксиды металлов платиновой группы	839
IV. Низкоразмерные оксиды d - и p -элементов	840
V. Особенности формирования оксидов семейства $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$	843
VI. Магнитные свойства	844

I. Введение

В последние годы исследователи в области неорганической химии, физики и химии твердого тела уделяют большое внимание соединениям с низкоразмерной кристаллической структурой, в частности двумерным слоистым или одномерным цепочечным соединениям, которые проявляют анизотропию физических свойств. К числу квазиодномерных соединений с цепочечной структурой относятся сложные оксиды платиновых металлов, которые фактически послужили основой для формирования данного класса низкоразмерных оксидов. К настоящему времени на основе Pt , Ir , Ru , Rh и др. получены оксиды с общей формулой $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ (см.^{1,2}). По структурному признаку первым представителем этого семейства следует считать Sr_4PtO_6 ³ (структура типа K_4CdCl_6 ⁴), в котором позиции как A -, так и A' -катионов занимает Sr . Значения m и n для этого оксида составляют 0 и 1 соответственно.

В 1990-е годы были синтезированы оксиды, изоструктурные данному соединению, с общей формулой $A_3A'BO_6$, где $A = \text{Ca, Sr, Ba}$; $A' = \text{Cu, Ni, Zn}$ и др., B — элементы платиновой группы.^{5–9} Интересно, что первым в ряду этих соединений был получен сложный оксид $\text{Sr}_3\text{CuPtO}_6$.^{5,6} Эта новая фаза с искаженной структурой Sr_4PtO_6 и атомами Cu , замещающими атомы Sr в A' -позициях, самопроизвольно образовалась при попытке вырастить монокристаллы высокотемпературного сверхпроводника — купрата стронция — в платиновых тиглях. В последующий период были синтезированы оксиды $A_4A'B_2O_9$ ($m = 1$ и $n = 3$), $A_6A'B_4O_{15}$ ($m = 1$ и $n = 1$) и $A_9A'_2B_5O_{21}$ ($m = 1$ и $n = 2$) и др.^{10–12} Краткий анализ условий синтеза и структурное описание соединений этого класса, полученных до 2000 г., приведены в работе¹³.

В структурной неорганической химии рассматриваемые оксиды анализируются как родственные перовскиту, так как членом данного семейства является и сложный оксид с общей формулой ABO_3 ($m = 1$ и $n = 0$), хотя химическая формула их отлична от формулы ABO_3 . Обычно структуру перовскита описывают двумя способами. В соответствии с первым способом структуру перовскита представляют в виде связанных между собой в трехмерном пространстве полиэдров (октаэдров) BO_6 , которые могут быть выделены исходя из пространственного расположения атомов металлов и кислорода, составляющих соединение. Полиэдрическое описание более наглядно и удобно при обсуждении различных структурных искажений перовскитов, обусловленных вращением или наклоном октаэдров. Идеальная структура кубического

Г.В.Базуев. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии редких элементов ИХТТ УрО РАН.

Телефон: (343) 374–4943, e-mail: bazuev@ihim.uran.ru

Область научных интересов: исследования в области синтеза простых и сложных оксидов переходных металлов, изучение их кристаллического строения, электрических и магнитных свойств.

Дата поступления 25 января 2006 г.

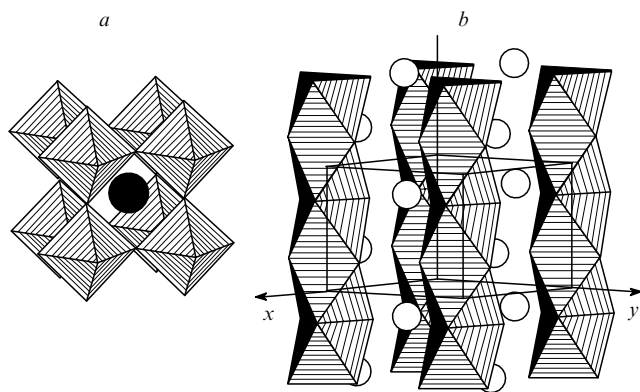


Рис. 1. Структура кубического (а) и гексагонального (b) перовскитов ABO_3 .

перовскита в полиэдрическом изображении приведена на рис. 1, а.

Второй метод представления структуры перовскита базируется на кубической и гексагональной плотнейших упаковках атомов А и О перовскита ABO_3 . Строго говоря, структуре перовскита отвечает лишь кубическая плотнейшая упаковка. Гексагональная плотнейшая упаковка характерна для кристаллических структур ряда соединений, имеющих аналогичный состав (например, $BaNiO_3$,¹⁴ см. рис. 1, b) или несколько структурных модификаций (в их числе $BaMnO_3$ (см.^{15, 16})). Некоторые оксиды ABO_3 (в частности, $BaTiO_3$)¹⁷ имеют как перовскитовую, так и гексагональную модификации. С учетом этого структуру гексагонального перовскита можно представить как наложение вдоль оси *c* плотноупакованных слоев состава AO_3 (рис. 2), в октаэдрических пустотах которых (сформированных анионами кислорода) расположены атомы элемента В. Размеры А-катионов близки к размеру аниона кислорода O^{2-} , в то время как В-катионы имеют меньший радиус. Число октаэдров равно числу атомов А, что определяет химический состав соединения. Для гексагональной структуры 2H-политипа перовскита ABO_3 характерно наличие цепочек (колонн) из октаэдров, связанных друг с другом гранями (см. рис. 1, b).

Анализ строения сложных оксидов, принадлежащих к семейству $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$, с учетом последовательного наложения плотноупакованных слоев AO_3 (см. рис. 2, а) позволяет найти взаимосвязь их структур со структурой гексагонального перовскита. Для этого целесообразно перейти к формуле перовскита $A_3B_3O_9$ и представить состав слоя с гексагональной плотнейшей упаковкой как A_3O_9 . В таком случае структуру соединений семейства $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ можно рассматривать как наложение

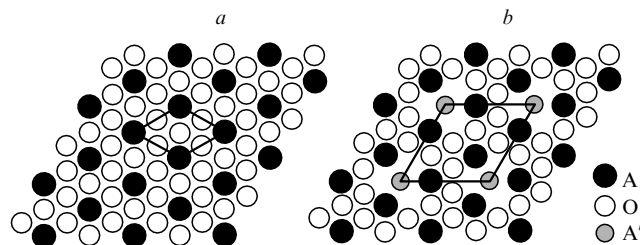


Рис. 2. Состав слоев в двух крайних структурах оксидов семейства $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$.

а — A_3O_9 ($n = 0, m = 1$), b — $A_3A'O_6$ ($n = 1, m = 0$). Показаны элементарные ячейки в плоскости *ab*.

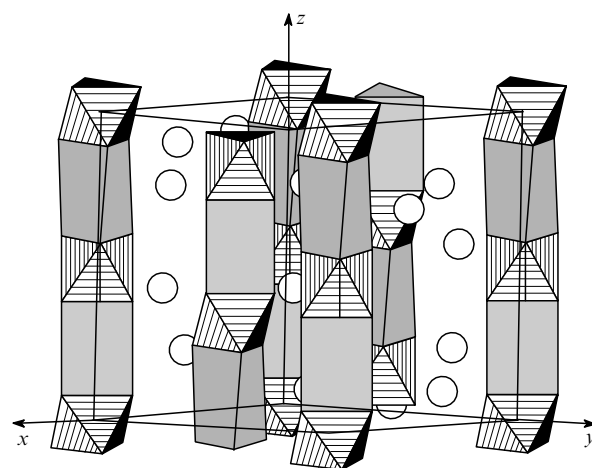


Рис. 3. Кристаллическая структура Sr_4PtO_6 .

Октаэдры заняты атомами Pt, тригональные призмы — атомами Sr; светлыми кружками обозначены атомы Sr, разделяющие Sr–Pt-цепочки.

вдоль оси *c* слоев составов A_3O_9 и $A_3A'O_6$. Слои $A_3A'O_6$ получаются из слоев A_3O_9 путем замещения трех атомов кислорода на атомы A' . Отношение n/m в формуле $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ определяет отношение между числом слоев $A_3A'O_6$ и A_3O_9 . Слои $A_3A'O_6$ формируют новую, дополнительную к октаэдрической, тригонально-призматическую координацию в структурах рассматриваемых оксидов (рис. 2, b). Параметр *a* элементарной ячейки таких соединений связан с параметром перовскитовой гексагональной ячейки соотношением $a = \sqrt{3}a_p \approx 10 \text{ \AA}$, а параметр *c* зависит от значений *m* и *n*. Следствием изменения состава оксидов от ABO_3 к $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ является появление в структуре цепочек, простирающихся вдоль оси *c* и состоящих из октаэдров и тригональных призм. Такую структуру имеет Sr_4PtO_6 , в ней один из четырех атомов Sr занимает тригонально-призматическую позицию (рис. 3). В оксидах $A_3A'BO_6$ октаэдры заполняются катионами В, а тригональные призмы — катионами A' . Очевидно, что отношение призм и октаэдров в цепочках определяется отношением чисел атомов A' и В в формуле. Так, наличие в оксидах $A_4A'B_2O_9$ одной призмы и двух октаэдров приводит к образованию цепи, состоящей из димеров октаэдров, разделенных тригональными призмами. В структуре $A_9A'_2B_5O_{21}$ цепи сформированы димерами и тримерами из октаэдров BO_6 , разделенными призмами $A'O_6$ (рис. 4).¹⁸ Октаэдры соединены между собой и с призмами гранями, что обуславливает достаточно короткие расстояния металл–металл. Для этих структур характерна изолированность цепей друг от друга,

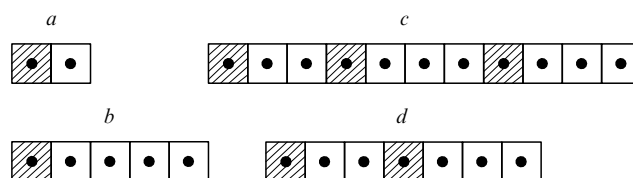


Рис. 4. Схематическое представление состава цепей некоторых оксидов семейства $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$.¹⁸

а — $A_3A'MnO_6$, b — $A_6A'Mn_4O_{15}$, c — $A_{14}A'_3Mn_8O_{11}$, d — $A_9A'_2Mn_5O_{21}$. Заштрихованные квадраты — тригональные призмы, светлые квадраты — октаэдры.

обеспечиваемая катионами А, в качестве которых чаще всего выступают катионы щелочноземельных элементов.

II. Соразмерные и несообразные оксиды

При синтезе некоторых представителей семейства $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ в виде поликристаллов исследователи столкнулись с фактом образования несообразных структур.^{10, 11, 19} Несоразмерность оксидов обусловлена их квазиодномерным строением, различным составом цепочек $[A]_\infty$ и $[(A', B)O_3]_\infty$ и достаточно легкой инверсией катионов по структурным позициям полиэдров в цепочках. Если отношение между периодами трансляции этих двух цепочек не является рациональным числом, то кристаллическая структура соединения оказывается несообразно модулированной вдоль оси c .

Кристаллическая структура подобных соединений рассматривается как композитная, содержащая две взаимодействующие подсистемы с одними и теми же параметрами a и b , но с различными параметрами c — c_1 и c_2 . Первая подсистема содержит цепи $[(A', B)O_3]_\infty$ с параметром $c_1 \approx c_{\text{текс. пер.}}/2$, определяющим среднее расстояние между катионами внутри полиэдрических цепочек. Вторая подсистема сформирована цепями $[A]_\infty$ с параметром $c_2 = c_{\text{текс. пер.}}$, определяющим среднее расстояние между чередующимися плоскостями A_3O_9 и $A_3A'O_6$. Следовательно, состав соединения может быть непосредственно связан с отношением параметров c_1 и c_2 двух средних подрешеток. Если отношение c_1/c_2 (γ -компонента вектора модуляции) — рациональное число, то структуру соединения принято считать соразмерной; если это отношение — число иррациональное, то размер ячейки вдоль оси c становится неопределенным, а структура — формально несообразной.

Таким образом, для соразмерной элементарной ячейки $pc_1 = qc_2$, т.е. $c_1/c_2 = q/p$ (q и p — целые числа). В соответствии с данными статьи¹² в ячейке оксидов семейства $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ имеются $2p$ слоев A_3O_9 и/или $A_3A'O_6$ и q полиэдров. (В данной модели параметр c_1 характеризует $[A]_\infty$ -подсистему, а c_2 — $[(A', B)O_3]_\infty$ -подсистему.) Каждый слой A_3O_9 занимает одну октаэдрическую позицию в цепочке. При внедрении слоя $A_3A'O_6$ образуется призматическая позиция, размер которой вдвое больше октаэдрической.

Рассмотрим два предельных состава оксидов семейства $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ — ABO_3 ($n = 0, m = 1$) и $A_3A'BO_6$ ($n = 1, m = 0$). Ячейка 2Н-перовскита ABO_3 имеет два слоя A_3O_9 и два катиона переходного металла на ячейку, следовательно, $p = 1, q = 2, c_1/c_2 = 2$; а ячейка оксида состава $A_3A'BO_6$ имеет 6 слоев (3 слоя A_3O_9 и 3 слоя $A_3A'O_6$) и 4 катиона на ячейку, следовательно, $p = 3, q = 4, c_1/c_2 = 4/3$. Эти два предельных случая показывают, что $(4p/3) \leq q \leq 2p$. Для оксидов соразмерных фаз $A_4A'B_2O_9$ $p = 2, q = 3$ и $c_1/c_2 = 3/2$, а для оксида $A_6A'B_4O_{15}$ $p = 3, q = 5, c_1/c_2 = 5/3$. С использованием параметров p и q в работе¹² показано, что путем анализа последовательного наложения слоев $A_3A'O_6$ и A_3O_9 можно предсказывать возможные составы соединений для семейства $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ ($m = 1$) $\equiv (A_3A'O_6)_n(A_3O_9)_m$ и, кроме того, устанавливать критерий соразмерности образующихся фаз.

Одно и то же соединение может быть как соразмерным, так и несообразным. (При этом надо иметь в виду, что эти фазы имеют хотя и близкий, но несколько различающийся состав). Литературные данные об условиях формирования соразмерной и несообразной фаз противоречивы. Так, фаза $Sr_4CuIr_2O_9$ с соразмерной структурой получена при прокаливании исходных реагентов на воздухе при 1120°C в течение 5 ч, а с несообразной структурой — прокаливанием при той же температуре в течение 4 дн.¹⁰ Сложный оксид Sr_3ZnRhO_6 как соразмерная фаза получен из карбоната Sr , оксида Zn и

металлического Rh в Pt -тигле прокаливанием на воздухе сначала при температуре 800°C в течение 10 ч, а затем при 1150°C в течение 3 дн.²⁰ Для синтеза несообразной фазы использовали нитраты соответствующих металлов, которые сначала разлагали при 450°C в течение 24 ч, а затем прокаливали при 1150°C в течение 3 дн. По мнению авторов данной работы, одной из причин образования несообразных фаз является длительная термообработка образца. Переход от соразмерной фазы к несообразной происходит в узком интервале температур. Считается,²¹ что такой переход необратим. Противоречивы также данные о химическом составе соразмерных и несообразных фаз. По результатам исследования¹⁰, составы этих фаз для оксида $Sr_4CuIr_2O_9$ в пределах ошибки определения не различимы, в то же время для несообразной фазы $Sr_3ZnRhO_6 + \delta$ зафиксировано повышенное содержание кислорода. Согласно данным работы²⁰, соединения Sr_3MRhO_6 чрезвычайно чувствительны к специфическим условиям синтеза (к изменениям парциального давления кислорода, скорости нагрева, температуры, времени и т.д.), на что и указывает появление несообразной фазы. Характерно, что отношение c_1/c_2 может непрерывно меняться в процессе термообработки. В статье²² показано, что для получения оксида $Sr_4CuMn_2O_9$ с соразмерной кристаллической структурой соотношение металлов в исходной смеси следует изменить от стехиометрического 4:1:2 на 4:1.04:1.92.

Можно считать, что каждое соединение (с соразмерной и несообразной структурами) имеет уникальный состав и присущие ему структуру и свойства. Формирование несообразных структур может быть связано с внедрением кислорода в тригональные призмы, образованием вместо призмы двух октаэдров, появлением вакансий и изменением длины цепочки (параметра c_1).

В принципе для интерпретации несообразных структур можно использовать также трехмерные пространственные группы, однако при этом необходимо вводить сверхструктуры с элементарными ячейками очень больших размеров, что усложняет процесс. Так, для описания структуры несообразного оксида состава $Sr_{1.3244}Cu_{0.3244}Mn_{0.6756}O_3$ авторам работы²¹ пришлось бы ввести параметр c , равный 191.92 Å.

Гораздо удобнее описывать такие кристаллы в пространстве большей размерности с помощью так называемого суперпространственного формализма.^{2, 19} Для этого вводят дополнительные координаты, связанные со смещением волн модуляции относительно исходной структуры на вектор d . Размерность нового пространства равна $3 + d$, где d — число линейно независимых векторов модуляции q . Величина вектора q в обратном пространстве задается формулой:

$$q = \alpha a^* + \beta b^* + \gamma c^*,$$

где α, β, γ — компоненты вектора q , a^*, b^*, c^* — параметры обратной ячейки немодулированной фазы.

В семействе оксидов $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ несообразность возникает лишь в одном направлении — вдоль оси c , поэтому $q = \gamma c^*$ и для описания структуры используют пространство $(3 + 1)D$.

Чтобы описать все рефлексы модулированной фазы, необходимы четыре базисных вектора

$$H = ha_1^* + kb_1^* + lc_1^* + mc_2^*,$$

где H — вектор рефлекса в обратном пространстве. «Главные» рефлексы $(hk\bar{l}0)$ с $l \neq 0$ и $(hk0m)$ с $m \neq 0$ интерпретируют, если пренебречь модуляцией, как брегговские рефлексы подсистем $[(A', B)O_3]$ и $[A]$ соответственно. В этом случае сателлитные рефлексы $(hklm)$ с $l \neq 0$ и $m \neq 0$ отсутствуют. При взаимодействии двух подсистем такие рефлексы появляются на дифрактограмме на фоне основного массива главных рефлексов.

Различия в химическом составе соразмерных и несоизмерных фаз могут быть настолько малы, что их невозможно оценить какими-либо аналитическими методами. С целью определения состава несоизмерных оксидов семейства $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ в рамках суперпространственного формализма разработана структурная модель, которая позволяет определять точный состав образовавшегося оксида исходя из его рентгенографических параметров. Для этого состав соединения записывают в виде формулы $A_{1+x}A'_xB_{1-x}O_3$ ($x = n/(3m+2n)$), позволяющей непосредственно связать его с γ -компонентой вектора модуляции^{2, 19}

$$\gamma = \frac{c_1}{c_2} = \frac{c_2^*}{c_1^*} = \frac{1+x}{2}.$$

Величина γ может изменяться в интервале от 0.5 до 0.75, что соответствует изменению x в пределах $0 \leq x \leq 0.5$. При таком описании x может изменяться непрерывно, что отвечает различным комбинациям октаэдров и тригональных призм в цепи и приводит к образованию бесконечного количества уникальных структур для бесконечного числа химических составов. В данный интервал попадают оксиды составов от ABO_3 до $A_3A'BO_6$. Выше уже отмечалось, что определить отношение числа призм к числу октаэдров в цепочке можно из отношения числа атомов A' к B

$$\frac{N_{\text{призм}}}{N_{\text{окт}}} = \frac{x}{1-x}.$$

Таким образом, определив отношение c_1/c_2 , можно с высокой точностью установить значение x , т.е. состав образовавшейся фазы из семейства $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$. При таком описании соединения $A_{1+x}A'_xB_{1-x}O_3$ будет формально несоизмерным, если x является иррациональным числом, и соразмерным, если x — рациональное число.

Атомные функции модуляции соединений, принадлежащих данному семейству, могут быть описаны с помощью суперпространственного формализма с использованием зубчатых функций заселенности и пилообразных модуляций смещения вдоль оси c . Основным преимуществом применения пилообразных модуляций смещения является значительное уменьшение числа переменных параметров. Варьируя параметры, можно рассчитать структуру любого соединения с любым составом (с любым x), включая предельные составы — 2H-перовскит ABO_3 ($x = 0$) и $A_3A'BO_6$ ($x = 0.5$).

С целью идентификации несоизмерной фазы, образовавшейся при синтезе соединения $Sr_{1+x}Cu_xMn_{1-x}O_3$ ($x = 1/3$), в работе²¹ брэгговские пики на рентгенограммах были первоначально проиндексированы на базе двух подъячеек: $[(Cu, Mn)O_3]$ в пространственной группе (пр. гр.) $R3m$ и $[Sr]$ — в пр. гр. $P3c1$ (рис. 5) с близкими параметрами a и различными параметрами c : c_1 и c_2 . Отношение c_1/c_2 , равное 0.6625, отчетливо показало, что данное соединение является несоизмерным (для соразмерного оксида такого состава это отношение должно быть равно 0.666, а $x = 0.3250$). Уточнение с применением суперпространственной группы $R3m(00\gamma)0s$ позволило найти точный состав ($x = 0.3244$) и параметры $a = 9.5933(7) \text{ \AA}$, $c_1 = 2.5933(3) \text{ \AA}$ и $\gamma = 0.6622(1)$. Данный состав отличается от состава $Sr_4CuMn_2O_9$ увеличенным отношением Mn/Cu и большим числом октаэдрических позиций в цепочках вдоль оси c . «Элементарное» звено цепочки состоит из 11 комбинаций (1ТП + 2Окт) и одной (1ТП + 3Окт), где ТП — тригональная призма, Окт — октаэдр.

В качестве примера определения композитной структуры квазиодномерного оксида $Sr_{1.32}Mn_{0.83}Cu_{0.17}O_3$ с помощью комбинации методов электронной дифракции, электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеновской дифрак-

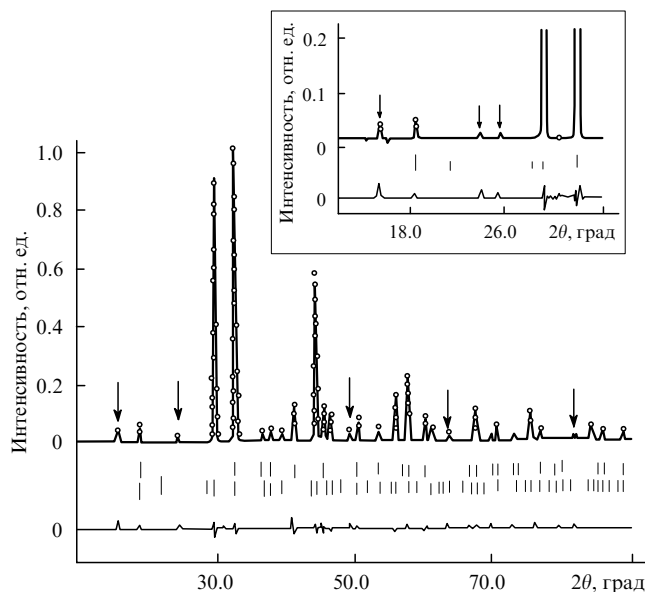


Рис. 5. Наблюдаемые (точки), вычисленные и разностные рентгенограммы композитного оксида $Sr_{1.3244}Cu_{0.3244}Mn_{0.6756}O_3$.²¹ Профили получены для двух независимых подъячеек в 3D-пространственных группах; стрелками указаны неиндифицируемые рефлексы.

ции с уточнением кристаллической структуры в $(3+1)D$ -пространстве можно привести работы^{23, 24}. Значение γ для этого соединения было найдено равным 0.6616(1), что соответствует $x = 0.3232$ в $A_{1+x}A'_xB_{1-x}O_3$. Эта величина близка к $p'/q' = 1/3$, где p' — число призм в цепочке, $(q' - p')$ — число октаэдров.[†] С учетом того что $x = p'/q'$, можно записать

$$\frac{N_{\text{призм}}}{N_{\text{окт}}} = \frac{x}{1-x} = \frac{p'}{q' - p'}.$$

На основании этого была найдена последовательность октаэдров и призм. Используя правило Фарей,² согласно которому в цепочке полиэдров реализуется та последовательность в их чередовании, при которой тригональные призмы распределены наиболее равномерным способом, полученное отношение p'/q' для $x = 0.3232$ будет 32/99. Таким образом, цепочка вдоль оси c содержит 99 полиэдров и состоит из димеров и тримеров октаэдров, разделенных одиночными тригональными призмами. Параметр c близок к 515 Å, что делает невозможным обычное структурное исследование в 3D-приближении. В отличие от рассмотренной выше фазы $Sr_{1.3244}Mn_{0.6756}Cu_{0.3244}O_3$ (см.²¹) тригональные призмы в фазе $Sr_{1.32}Mn_{0.83}Cu_{0.17}O_3$ содержат смесь катионов Cu и Mn $[Sr_{1.323}(Cu_{0.174}^{2+}Mn_{0.149}^{2.27+})_{\text{призм}}(Mn_{0.677}^{4+})_{\text{окт}}O_3]$ (см.²³).

В результате индифицирования рентгенограммы фазы $Sr_3ZnRhO_{6.34}$ выделены²⁰ две субъединицы: первая определена в пр. гр. $R3m$ с $a = 9.6378(5)$ и $c = 2.7012(2) \text{ \AA}$; вторая — в пр. гр. $P3c1$ с $a = 5.5640(9)$ и $c = 3.9539(7) \text{ \AA}$. Отношение $c_1/c_2 = 0.6832$ для этой фазы значительно меньше идеального значения 3/4, предсказанного для соразмерной фазы Sr_3ZnRhO_6 . Значение 0.6832 близко к 2/3, характерному для структуры с двумя октаэдрами и одной тригональной призмой вдоль направления c . Такому строению отвечают оксиды состава $A_4A'B_2O_9$. Повышенное содержание кисло-

[†] Параметры p' и q' связаны с параметрами p и q , введенными выше, следующими соотношениями: $p' = 2p - q$, $q' = q$.

рода в несоразмерной фазе может свидетельствовать о преобразовании тригональных призм в октаэдры при соответствующих условиях синтеза. В работе¹³ отмечено, что такой переход может быть зафиксирован с помощью термогравиметрического анализа, хотя до сих пор какие-либо данные, подтверждающие этот процесс, в литературе отсутствуют. К настоящему времени остаются неясными условия, обеспечивающие синтез рассмотренных оксидов с соразмерной или несоразмерной структурой.

III. Низкоразмерные оксиды металлов платиновой группы

1. Оксиды $A_3A'BO_6$

Платиновые металлы образуют обширную группу квазиодномерных оксидов состава $A_3A'BO_6$. Синтезированы также отдельные оксиды других составов. Примеры таких соединений приведены в табл. 1. Анализ квазиодномерных оксидов состава $A_3A'BO_6$ показал, что металлы платиновой группы могут находиться в них в трех- (Rh), четырех- (Rh, Pt, Ir, Ru) и пятивалентном (Ru, Ir, Rh) состояниях. Характерно, что оксиды Rh^{5+} (Sr_3NaRhO_6 и Sr_3LiRhO_6) — первые оксиды родия с формальной степенью окисления 5+ (см.⁵³). Данные соединения получены при 600°C путем кристаллизации из расплава RhO_2 , $Sr(OH)_2$ и гидроксидов щелочных металлов при обычном давлении. На воздухе эти соединения малоустойчивы. При хранении под воздействием воды происходит частичное восстановление Rh^{5+} до Rh^{4+} .

Позиции A' могут занимать щелочные металлы, 3d-элементы (как правило, двухвалентные), Cd, Mg и PЗЭ. Большинство оксидов состава $A_3A'BO_3$ ($B = Pt, Ir, Rh, Ru$) имеет кристаллическую структуру типа Sr_4PtO_6 . Оксид

Таблица 1. Составы оксидов семейства $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ (B — металл платиновой группы).

m	n	Общий состав	Соединение
1	0	ABO_3	$BaNiO_3$ (см. ¹⁴)
0	1	$A_3A'BO_6$	Ca_4PtO_6 , ^{25,26} Ca_4IrO_6 , ²⁷ Ca_4PdO_6 , ²⁸ Sr_4PtO_6 , ³ Sr_4IrO_6 , ²⁷ Sr_4PdO_6 , ²⁸ Sr_4RhO_6 , ²⁹ Ba_4PtO_6 , ³⁰ $Ca_{3.5}Cu_{0.5}PtO_6$, ³¹ $Sr_3A'PtO_6$ ($A' = Cu$, ^{5,6} Ni , ³² Co , ³³ Zn , Cd , ³⁴ Mg), ³⁵ $(Na,La_2)NaPtO_6$, ³⁶ $Ca_3A'IrO_6$ ($A' = Na$, ³⁷ Co , ³⁸ Cu , ³⁹ Ni , ⁴⁰ Zn , ⁴¹ Mg), ⁴¹ $Sr_3A'IrO_6$ ($A = Li, Na, Ca, Co, Ni, Zn$ Cu, Cd, Mg), ^{7,42–45} Ba_3NaIrO_6 , ⁴⁶ $A_3A'RuO_6$ ($A = Ca, Sr, Ba$; $A' = Li$, Na , ^{9,35,45–47} Co , ³⁸ Cu), ⁴⁸ $Ca_3A'RhO_6$ ($A' = Co, Fe$), ⁴⁹ $Sr_3A'RhO_6$ ($A' = Zn$, ²⁰ Ni, Cu , ⁵⁰ Sc, In , $Sm–Yb, Y$), ^{51,52} Sr_3ARhO_6 ($A = Li, Na$) ⁵³ $Sr_4Ru_2O_9$, ⁵⁴ $A_4A'Ir_2O_9$ ($A = Sr, Ba$; $A' = Cu, Zn$) ¹⁰
1	3	$A_4A'B_2O_9$	$Ba_5CuIr_3O_{12}$ (см. ¹²)
2	3	$A_5A'B_3O_{12}$	$Ba_6A'Ir_4O_{15}$ ($A' = Cu, Zn$), ¹¹
1	1	$A_6A'B_4O_{15}$	$Sr_6Rh_5O_{15}$ (см. ⁵⁵)
5	3	$A_8A'B_6O_{21}$	$Ba_8CoRh_6O_{21}$ (см. ⁵⁶)
1	2	$A_9A'_2B_5O_{21}$	$Ba_9Cu_2Ir_5O_{21}$, ¹² $Ba_9Rh_8O_{21}$ (см. ⁵⁷)
3	1	$A_{12}A'_3B_8O_{33}$	$Ba_{12}Rh_{9.25}Ir_{1.75}O_{33}$ (см. ⁵⁸)
5	9	$A_{14}A'_3B_8O_{33}$	$Ba_{14}Cu_3Ir_8O_{33}$ (см. ¹²)
7	9	$A_{16}A'_3B_{10}O_{39}$	$Ba_{16}Cu_3Ir_{10}O_{39}$ (см. ¹²)

Sr_4PtO_6 кристаллизуется в ромбоэдрической пространственной группе $R\bar{3}c$ с параметрами гексагональной ячейки $a = 9.740(2) \text{ \AA}$, $c = 11.900(2) \text{ \AA}$. Аналогичную структуру имеют оксиды Ca_4PtO_6 (см.^{25,26}) и Ba_4PtO_6 (см.³⁰). Параметры их кристаллических ячеек отличаются от приведенных для Sr^{2+} в соответствии с размерами катионов Ca^{2+} и Ba^{2+} .

Строение соединений, содержащих в позициях A' атомы двухвалентной меди (в частности, Sr_3CuPtO_6 , Sr_3CuIrO_6 , Ca_3CuIrO_6 , Ca_3CuRhO_6), несколько изменено из-за ян-теллеровской природы катиона Cu^{2+} . Изменение связано с тем, что катион Cu^{2+} смещается из центра тригональной призмы к одной из трех прямоугольных граней. В результате происходит понижение симметрии от ромбоэдрической до моноклинной (пр. гр. $C2/c$). Кристаллическая структура моноклинного оксида $Ca_{3.1}Cu_{0.9}RuO_6$ приведена на рис. 6. Интересно, что присутствие катионов кальция в тригонально-призматических позициях данной фазы не повышает симметрию ячейки и катионы Ca^{2+} и Cu^{2+} , занимающие эту позицию, располагаются в плоско-квадратной координации на одной из граней.

Позиции A в оксидах $A_3A'BO_6$ занимают только щелочноземельные металлы. Исключением является оксид $(Na,La_2)NaPtO_6$, в котором в этих позициях находятся атомы La и Na. Половина катионов Na^+ в структуре этого соединения занимает тригонально-призматические позиции.

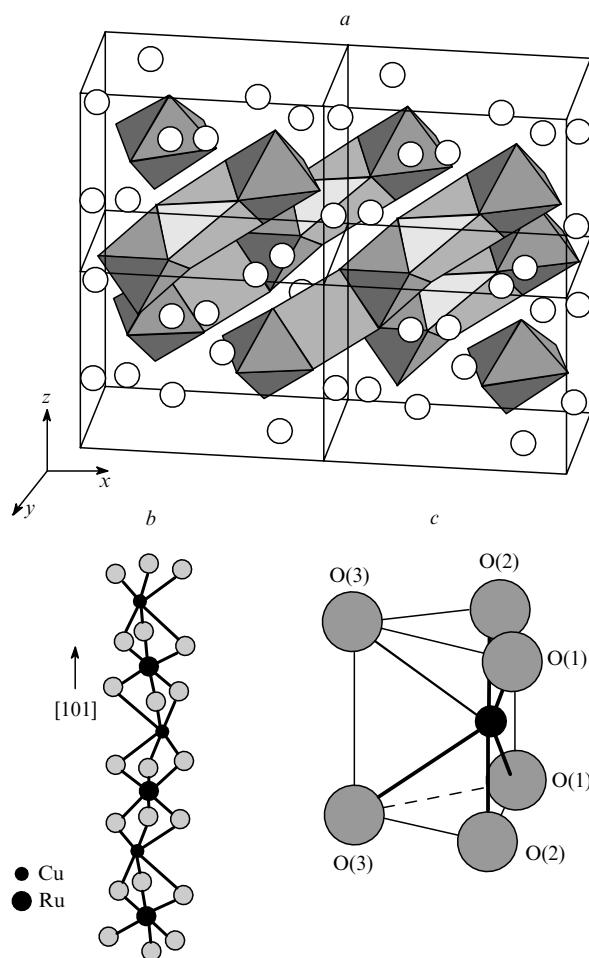


Рис. 6. Кристаллическая структура $Ca_{3.1}Cu_{0.9}RuO_6$.⁴⁸

Показаны ориентация цепочек полиэдров внутри моноклинной ячейки (a), расположение атомов внутри одной ячейки (b) и строение тригонально-призматической позиции (c).

2. Оксиды других составов

Получен ряд соединений платиновых металлов с другими значениями n и m , структуры которых характеризуются большим отношением числа октаэдрических позиций к тригонально-призматическим, чем в $A_3A'BO_6$ (см. табл. 1). Среди них соединения $Sr_4Ru_2O_9$, для которого возможно образование квазиодномерной структуры с незаполненными тригональными призмами.

При увеличении соотношения между числом октаэдров и призм в цепочке увеличивается параметр c . Так, в оксиде $Ba_{16}Cu_3Ir_{10}O_{39}$ он оказался равным $35.0564 \text{ \AA}$. Подобные оксиды образуют два элемента — Ir и Rh. Исключением является композитный кристалл $Ba_4Pt_{1.7}Cu_{1.1}O_x$, образовавшийся при попытке выращивания монокристаллов высокотемпературного сверхпроводника $ErBa_2Cu_3O_7$ в платиновом тигле.⁵⁹ Структурные исследования данных объектов затруднены из-за необходимости уточнения большого числа позиций атомов. Тем не менее структура $Ba_{16}Cu_3Ir_{10}O_{39}$ с 54 атомными позициями[‡] была уточнена с помощью метода нейтрографии.¹²

Монокристаллы оксидов $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ ($A = Ca, Sr, Ba; A' = Cu, Ni, Co, Zn, Mg; B$ — металлы платиновой группы, Mn и др.), как правило, имеют небольшие размеры и форму пластин, игл или стержней. Большинство монокристаллов выращено из различных флюсов, включающих карбонаты, гидроксиды, галогениды или их эвтектические смеси. В качестве исходных реагентов обычно использовали карбонаты щелочноземельных металлов, металлы, простые или предварительно полученные сложные оксиды заданного состава. Эксперименты проводили в алюминевых, платиновых, серебряных или никелевых тиглях на воздухе либо, как в случае Sr_3NiIrO_6 (см.⁴³), в запаянных ампулах. Например, монокристаллический $Ba_8CoRh_6O_{21}$ был получен⁵⁶ из флюса карбоната калия в алюминевом тигле исходя из порошкообразных Rh, $BaCO_3$ и Co_3O_4 . Заполненный закрытый тигель нагревали на воздухе от комнатной температуры до температуры реакции 1050°C со скоростью $600 \text{ град} \cdot \text{ч}^{-1}$, выдерживали при этой температуре в течение 12 ч и охлаждали со скоростью $12 \text{ град} \cdot \text{ч}^{-1}$ до 875°C , после чего печь выключали (тигель с продуктом оставляли охлаждаться в печи). Флюс удаляли водой, а кристаллы извлекали из тигля. Аналогичным способом получали монокристаллы $Sr_{14}Cu_3Mn_8O_{33}$ (выдерживание в течение 48 ч при 1200°C и охлаждение до 880°C со скоростью $6 \text{ град} \cdot \text{ч}^{-1}$).²¹

Достаточно крупные кристаллы были получены с использованием методики выращивания из расплавленных солей. Это позволило провести не только прецизионные структурные исследования соразмерных и несоизмерных соединений, но и доказать анизотропию их магнитных свойств. Исследования монокристаллического оксида $Ba_8CoRh_6O_{21}$ показали,⁵⁶ что его структура состоит из шести следующих друг за другом октаэдров RhO_6 и одной искаженной тригональной призмы CoO_6 . Расстояния кобальт–кислород ($2.184\text{--}2.197 \text{ \AA}$) и родий–кислород ($1.905\text{--}2.055 \text{ \AA}$) типичны для этих катионов в подобных оксидах. На основе расчета суммы валентных усилий сделан вывод, что ионы Rh и Co в цепочке находятся в четырех- и двухвалентном состоянии соответственно, однако не исключена также комбинация $Co^{3+} - Rh^{3+} - 5Rh^{4+}$. В этой связи следует отметить, что для $Ca_3A'RhO_6$ ($A = Co$ и Fe) на основании исследования структуры и магнитных свойств постулированы⁴⁹ комбинации валентных состояний $(A')^{2+} - Rh^{4+}$.

‡ По-видимому, это наиболее сложная из всех структур подобных оксидов, расшифрованных на порошковых образцах.

IV. Низкоразмерные оксиды d- и p-элементов

К числу квазиодномерных сложных оксидов семейства $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ с 3d-элементами в В-позициях относятся соединения кобальта и никеля составов $Ca_3Co_2O_6$ ($m = 0, n = 1$),⁶⁰ $Sr_4Ni_3O_9$ ($m = 1, n = 3$),^{61, 62} $Ba_6Ni_5O_{15}$ (см.⁶³) и $Sr_6Co_5O_{16}$ ($m = 1, n = 1$),⁶⁴ соединения марганца составов $Ca_3A'MnO_6$ и $Ba_6A'Mn_4O_{15}$ ($A' = Zn, Co, Cu$)^{65–72} и некоторые другие (табл. 2).

Строение оксидов Co и Ni аналогично строению соответствующих сложных оксидов металлов платиновой группы. Октаэдры и тригональные призмы в простирающихся вдоль оси c цепочках содержат один и тот же d-элемент, как правило, в разных степенях окисления.

В отличие от соединений Co и Ni, квазиодномерные оксиды марганца получены только в комбинации с другими элементами, занимающими тригонально-призматические позиции. Синтез соединений марганца проведен при обычных условиях на воздухе. В этих соединениях A' -позиции, как и в сложных оксидах металлов платиновой группы, занимают атомы Zn, Co, Ni, Cu и Mg. Октаэдрические позиции заняты катионами марганца.

1. Сложные оксиды $A_3A'MnO_6$

Характерно, что Mn-содержащие оксиды состава $A_3A'MnO_6$ получены только для кальция. В качестве A' выступают Ni, Co, Zn и Cu. Попытка синтезировать оксиды состава $Sr_3A'MnO_6$ ($A' = Co, Ni$) привела к образованию фазы $Sr_3NiMnO_{6.36}$, состав и структура которой близки соединениям состава $A_4A'Mn_2O_9$ ($n = 3, m = 1$). Преобразованием состава исходного $Sr_3NiMnO_{6.36}$ к составу $A_4A'B_2O_9$ выведена⁸⁴ модифицированная формула $Sr_4(Sr_{0.20}Ni_{1.40}Mn_{1.40})O_{8.88}$.

Кристаллическая структура соединений $Ca_3A'MnO_6$ с $A' = Ni, Co, Zn$ уточнена в пространственной группе $R\bar{3}c$ с гексагональной элементарной ячейкой (структурный тип Sr_4PtO_6). Аналогичная структура была найдена ранее для $Ca_3Co_2O_6$.⁶⁰ В этом оксиде катионы Co^{3+} , занимающие октаэдрические позиции, находятся в низкоспиновом (LS) состоянии, а занимающие тригонально-призматические позиции — в высокоспиновом (HS). Изучена возможность образования твердых растворов $Ca_3Co_{1-x}Mn_{1-x}O_6$, в результате чего были получены оксид Ca_3CoMnO_6 и изоструктурный ему оксид $Ca_3Co_{1.25}Mn_{0.75}O_6$.⁷¹ Параметры решеток как Ca_3CoMnO_6 , так и $Ca_3Co_{1.25}Mn_{0.75}O_6$ существенно превышают таковые для $Ca_3Co_2O_6$, что обусловлено большим размером катионов марганца по сравнению с катионами кобальта.

На основе анализа межатомных расстояний и данных по измерению магнитной восприимчивости сделано заключение о присутствии в оксидах $Ca_3A'MnO_6$ ($A' = Ni, Co, Zn$) катионных комбинаций $(A')^{2+} - Mn^{4+}$. Позиции в тригональных призмах этих оксидов заняты атомами Co, Ni и Zn. (В тригонально-призматических позициях Ca_3NiMnO_6 8% атомов Mn замещено атомами Ni,^{69, 70} этим объясняется присутствие в исследованных образцах примесного оксида никеля NiO.)

Вычисленные при структурных исследованиях межатомные расстояния Co—O ($2.140 \text{ \AA}$) и Ni—O ($2.137 \text{ \AA}$) близки к обычно наблюдаемым в оксидах этих металлов в двухвалентном состоянии. Межатомные расстояния $A' - Mn$ внутри цепочек составляют $2.645 \text{ \AA}$ для Co, $2.650 \text{ \AA}$ для Ni и $2.658 \text{ \AA}$ для Zn. Небольшие значения межатомных расстояний $A' - Mn$ обусловлены тем, что чередующиеся в бесконечных цепях октаэдры с катионами Mn^{4+} и тригональные призмы, содержащие катионы $(A')^{2+}$, соединены между собой гранями. Однако наличие в структуре достаточно коротких расстояний $Mn - A'$ не приводит к образованию

Таблица 2. Составы оксидов семейства $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ ($B = \text{Co, Ni, Mn}$ и другие 3d- и p-элементы).

m	n	Состав		Соединение	Ссылки
		общий	x в $A_{1+x}A'_x B_{1-x}O_3$		
1	0	ABO_3	0	$BaMnO_3$	15, 16
0	1	$A_3A'BO_6$	0.5	$Ca_3Co_2O_6$	60
				Ca_3NiMnO_6	65, 67–70
				Ca_3ZnMnO_6	65, 67, 70
				Ca_3CoMnO_6	71
				Ca_3CuMnO_6	65, 71, 72
				Ca_3ZnCoO_3	67
				$Sr_3A'CrO_6$ ($A' = \text{Sc, In, Lu, Yb–Ho, Y}$)	73
				$Sr_3A'NiO_6$ ($A' = \text{Sc, In, Tm, Yb, Lu}$)	74
				Sr_3PbNiO_6	75
				Ba_3NaBO_6 ($B = \text{Nb, Ta}$)	76
				A_3NaSbO_6 ($A = \text{Sr, Ba}$), A_3LiSbO_6 ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$)	77
				A_3NaBiO_6 ($A = \text{Ba, Sr}$), Sr_3LiBiO_6	78
1	3	$A_4A'B_2O_9$	0.333	$Sr_4Ni_3O_9$	61, 62
				$Sr_4Cr_3O_9$	79
				$(Sr_{0.5}Ca_{0.5})_4Co_3O_9$	80
				$Ca_4CuMn_2O_9$	81, 82
				$Sr_4CuMn_2O_9$	21, 22, 81–83
				$Sr_4NiMn_2O_9$	82, 84–86
				$Sr_4Ni_{3-x}Mn_xO_9$	87
				$Sr_4CoMn_2O_9$	82, 88
				$Sr_4ZnMn_2O_9$	22, 89, 90
				$Sr_4MgMn_2O_9$	89
2	3	$A_5A'B_3O_{12}$	0.25	$Sr_5Co_4O_{12}$	80
				$Ba_5PdMn_3O_{12}$	91
				$Ba_5ZnMn_3O_{12}$	90
				$(Sr_{0.75}Ba_{0.25})_5NiMn_3O_{12}$	92
1	1	$A_6A'B_4O_{15}$	0.2	$(Ba_{0.25}Sr_{0.75})_6Co_5O_{15}$	80
				$Ba_6Ni_5O_{15}$	63
				$Sr_6Co_5O_{15}$	64
				$Ba_6A'Mn_4O_{15}$ ($A' = \text{Cu, Zn}$)	66
				$Ba_6A'Mn_4O_{15}$ ($A' = \text{Ni, Mg, Pd}$)	91, 93
4	3	$A_7A'B_5O_{18}$	0.16667	$(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_7Co_6O_{18}$	94
				$Ba_7A'Mn_5O_{18}$ ($A' = \text{Pd, Mg}$)	91, 95
5	3	$A_8A'B_6O_{21}$	0.1429	$Ba_8Co_7O_{21}$	94
				$Ba_8MgMn_6O_{21}$	95
2	1	$A_9A'B_7O_{24}$	0.125	$Ba_9Co_8O_{24}$	94
				$Ba_9MgMn_7O_{24}$	96
1	2	$A_9A'_2B_5O_{21}$	0.2857	$Sr_9Ni_2Mn_5O_{21}$	92
				$Sr_9Co_2Mn_5O_{21}$	97, 98
7	3	$A_{10}A'B_8O_{27}$	0.1111	$Ba_{10}Co_9O_{27}$	99
3	1	$A_{12}A'B_{10}O_{33}$	0.09091	$Ba_{12}Co_{11}O_{33}$	100
5	9	$A_{14}A'_3B_8O_{33}$	0.2727	$Sr_{14}Co_{11}O_{33}$	101
				$Sr_{14}Co_3Mn_8O_{33}$	98
				$Sr_{14}Cu_3Mn_8O_{33}$	21

связей металл–металл, и все эти оксиды, согласно измерениям удельного электросопротивления, являются диэлектриками.

В отличие от рассмотренных структур оксидов марганца $Ca_3A'MnO_6$ с $A' = \text{Ni, Co, Zn}$ кристаллическая структура оксида Ca_3CuMnO_6 была уточнена в пр. гр. $P\bar{1}$ с триклинной ячейкой. Триклинная ячейка Ca_3CuMnO_6 , полученная по результатам комбинированного уточнения методами нейтрографии и рентгенографии, является производной от моноклинной ячейки Sr_3CuPtO_6 (пр. гр. $C2/c$). В отличие от структуры Sr_3CuPtO_6 для Ca_3CuMnO_6 характерно присутст-

вие двух позиций как для атомов Cu, так и для атомов Mn. Из расчетов заселенности атомных позиций найдено, что позиции Cu(1) на 90% заняты медью и на 10% — марганцем, а позиции Cu(2) полностью заняты медью. Оба сорта атомов меди находятся внутри тригональных призм. Однако анализ межатомных расстояний медь–кислород показал, что для обоих сортов меди характерно координационное число (4+2). В предположении плоско-квадратного окружения (к.ч. 4) средние расстояния медь–кислород в позициях Cu(1) и Cu(2) составляют 2.122 и 2.026 Å соответственно.

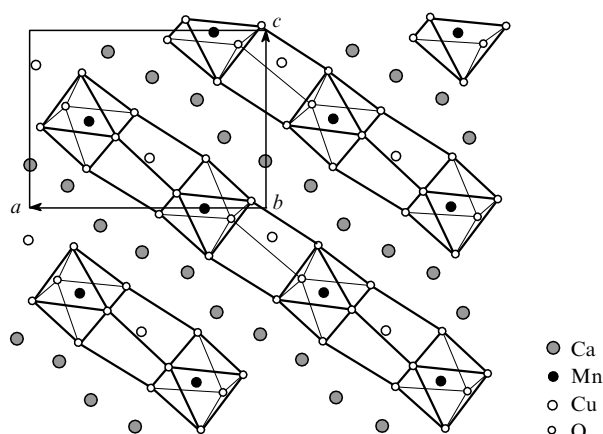


Рис. 7. Проекция кристаллической структуры $\text{Ca}_3\text{CuMnO}_6$ на плоскость (010).

Показаны элементарная ячейка соединения и изолированные цепочки октаэдров MnO_6 (двух типов) и тригональных призм CuO_6 (двух типов).

Подобное окружение является формой проявления эффекта Яна–Теллера двухвалентными катионами меди. В результате замещения 10% меди в позиции Cu(1) на марганец происходит как увеличение среднего расстояния катион–анион (2.122 Å) для к.ч. 4, так и смещение этих атомов к центру тригональной призмы. Для этого случая (к.ч. 4 + 2) среднее расстояние Cu(1)–O равно 2.201 Å. В то же время атомы Cu(2) находятся фактически в центре боковой грани тригональной призмы. Два типа атомов марганца (Mn(1) и Mn(2)) расположены внутри октаэдров со средними расстояниями марганец–кислород 1.929 и 1.904 Å соответственно. В решетке соединения $\text{Ca}_3\text{CuMnO}_6$ содержится шесть сортов атомов кальция, находящихся внутри искаженных квадратных антипризм (к.ч. 8). Средние расстояния Ca–O изменяются от 2.425 до 2.513 Å. Октаэдры с атомами Mn(1) и Mn(2) и тригональные призмы с атомами Cu(1) и Cu(2) связываются между собой через общую грань (рис. 7), образуя зигзагообразные изолированные цепочки из атомов меди и марганца в последовательности: ... Mn(1)Cu(1)–Mn(2)Cu(2)Mn(1)... и т.д. Эти цепочки отделены друг от друга колоннами из искаженных квадратных кислородных антипризм с находящимися в них атомами кальция.

Интересно, что в результате небольшого модифицирования оксида $\text{Ca}_3\text{CuMnO}_6$ было получено соединение $\text{Ca}_{3.1}\text{Cu}_{0.9}\text{MnO}_6$,¹⁰² кристаллическая структура которого при 302 К была уточнена в ромбоэдрической пр. гр. $R\bar{3}c$, как и для других оксидов $\text{Ca}_3\text{A}'\text{MnO}_6$ ($\text{A}' = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$). Однако при 294 К в этом образце наряду с ромбоэдрической появляется триклинная фаза, которая становится доминирующей при 288 К. Подобные фазовые переходы при разных температурах зафиксированы и для других соединений, содержащих в позициях A' ян–теллеровский ион Cu^{2+} , например для $\text{Sr}_3\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{IrO}_6$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$; $0 \leq x \leq 0.5$) и $\text{Ca}_{3.1}\text{Cu}_{0.9}\text{RuO}_6$.¹⁰² В частности, при охлаждении оксида $\text{Ca}_{3.1}\text{Cu}_{0.9}\text{RuO}_6$ ниже 623 К происходит превращение разупорядоченной ромбоэдрической структуры в упорядоченную моноклинную.

2. Оксиды других составов

В табл. 2 приведены также соединения семейства $\text{A}_{3n+3m}\text{A}'_n\text{Mn}_{3m+n}\text{O}_{9m+6n}$ более сложного состава (с большими значениями n и m и с более высоким отношением числа октаэдрических позиций к тригонально-призматиче-

ским в цепочках). Из-за близости размеров катионов марганца и других 3d-элементов им присущи своеобразные структурные характеристики и магнитные свойства, которые привлекают внимание исследователей. Так, в работе⁸⁷ показано, что наряду с индивидуальным оксидом $\text{Sr}_4\text{NiMn}_2\text{O}_9$ существуют твердые растворы $\text{Sr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_9$. Такие растворы были получены цитратным методом, который обычно обеспечивает образование соразмерных фаз. Однако было установлено, что образец $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ содержит некоторое количество примесей NiO и SrO. В структурах $\text{Sr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_9$ наблюдается сложное изменение параметров элементарных ячеек (рис. 8). Если параметр a линейно возрастает с увеличением содержания марганца, то c сначала уменьшается, достигая минимума при $x = 1.5$, а затем растет. Объем элементарной ячейки увеличивается с ростом x немонотонно (с перегибом при $x = 1.5$). На характер зависимости параметра c от состава твердого раствора оказывают влияние сразу два фактора, действующие в противоположном направлении. Первый фактор — замещение меньших по размеру катионов Ni^{4+} , занимающих позиции В, более крупными Mn^{4+} , второй — сокращение межатомного расстояния Ni–Mn из-за смещения части катионов Ni^{2+} , занимающих позиции A' , к граням тригональных призм. Зависимость параметра c от состава свидетельствует, что на первом этапе образования твердого раствора (до $x = 1.5$) преобладает эффект от смещения никеля из центра призм к граням, а на втором ($x > 1.5$) — эффект от замещения никеля на марганец.

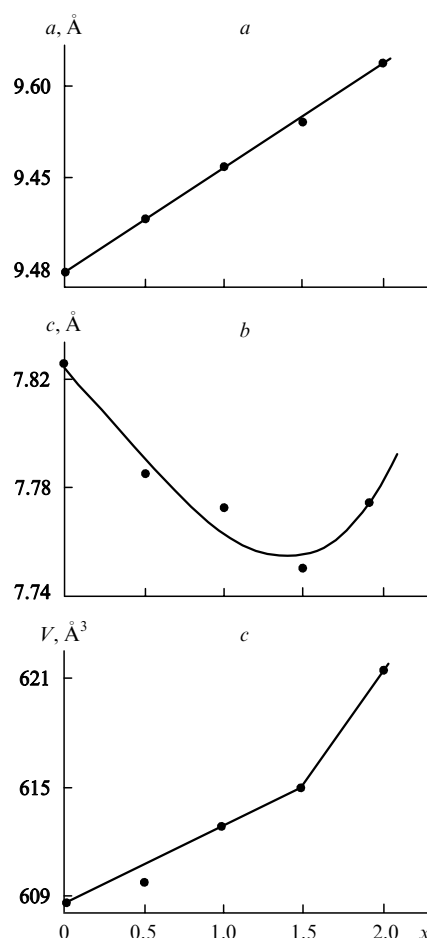


Рис. 8. Зависимости параметров a (a), c (b) и объема V (c) элементарных ячеек твердых растворов $\text{Sr}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_9$ от состава (x).

В работе¹⁰³ сообщается о синтезе оксида $\text{Ba}_4\text{NaMn}_2\text{O}_9$ из семейства $\text{A}_{3n+3m}\text{A}'_n\text{B}_{3m+n}\text{O}_{9m+6n}$ с квазиодномерной структурой ($n = 3$, $m = 1$) и параметрами $a = 10.006(2) \text{ \AA}$, $c = 8.210(3) \text{ \AA}$ (пространственная группа $P321$). Данное соединение было получено в виде монокристаллов в расплаве NaOH электрохимическим способом. Попытки синтезировать его твердофазным методом в различных экспериментальных условиях не привели к успеху. Тригонально-призматические позиции в оксиде $\text{Ba}_4\text{NaMn}_2\text{O}_9$ заняты катионами Na^+ , а октаэдрические — марганцем. Авторы считают, что оксид $\text{Ba}_4\text{NaMn}_2\text{O}_9$ является первым соединением, содержащим марганец в виде катионов со средней степенью окисления 4.5+. Однако следует отметить, что наличие равновалентных катионов марганца в этой работе не было подтверждено ни магнитными, ни спектроскопическими исследованиями. Каких-либо доказательств упорядоченного расположения катионов Mn^{4+} и Mn^{5+} по структурным позициям также не получено.

Подобная гексагональная фаза была зафиксирована и в системе $\text{Sr} - \text{Li} - \text{Mn} - \text{O}$. Она была получена из оксида марганца и карбонатов лития и стронция с использованием твердофазного синтеза.¹⁰⁴ Рентгенограмма этой фазы удовлетворительно проиндексирована в пр. гр. $P321$ с параметрами $a = 9.42(1) \text{ \AA}$ и $c = 7.85(1) \text{ \AA}$ подобно рентгенограммам фаз $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ (см.⁶¹) и $\text{Sr}_{12}\text{Ni}_{7.5}\text{O}_{27}$.¹⁰⁵ Однако приписать ей формулу $\text{Sr}_4\text{LiMn}_2\text{O}_9$ не представляется возможным, так как при твердофазном синтезе образца такого состава помимо указанной гексагональной фазы образуется примесное соединение $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$.¹⁰⁶

Получены оксиды стронция составов $\text{Sr}_{14}\text{A}'_3\text{Mn}_8\text{O}_{33}$ ($\text{A}' = \text{Cu}$ (см.²¹) Co (см.⁹⁸)) и $\text{Sr}_9\text{A}'_2\text{Mn}_5\text{O}_{21}$ ($\text{A}' = \text{Ni}$ (см.⁹²), Co (см.^{97,98})) в виде несоразмерных фаз (Ca - и Ba -содержащие соединения подобных составов не получены). Идеализированные структуры $\text{Sr}_{14}\text{Co}_3\text{Mn}_8\text{O}_{33}$ и $\text{Sr}_9\text{Co}_2\text{Mn}_5\text{O}_{21}$ приведены на рис. 9.

Кроме Mn , Co и Ni квазиодномерные оксиды образуют и некоторые другие 3d-переходные металлы. В частности, описаны хромосодержащие оксиды состава Sr_3MCrO_6 ($\text{M} = \text{Sc}$, In , $\text{Lu} - \text{Ho}$, Y), которые были получены в запаянных кварцевых ампулах при 1050°C .⁷³ Катионы Cr^{3+} в этих соединениях находятся в октаэдрических позициях, редкоземельные элементы — в тригонально-призматических. По-видимому,

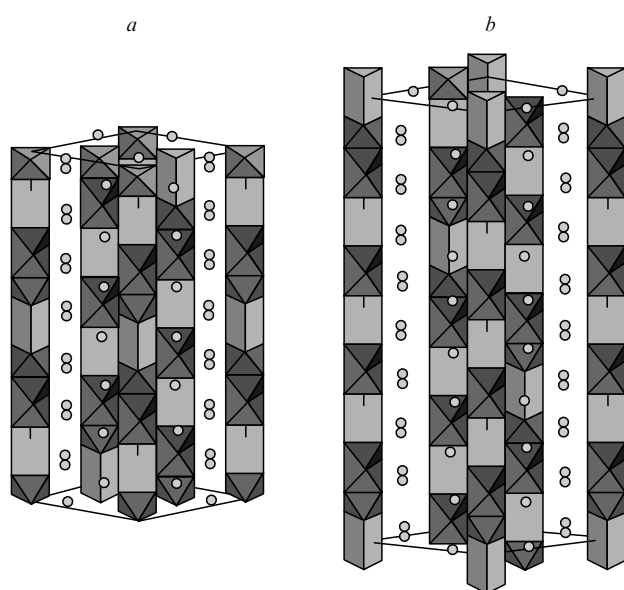


Рис. 9. Полиэдрическое представление идеализированных кристаллических структур $\text{Sr}_{14}\text{Co}_3\text{Mn}_8\text{O}_{33}$ (a) и $\text{Sr}_9\text{Co}_2\text{Mn}_5\text{O}_{21}$ (b).⁹⁸

к этому же семейству относятся полученные в работе⁷⁹ монокристаллы оксида $\text{Sr}_4\text{Cr}_3\text{O}_9$ (пр. гр. $C_3^1 - P_3$, $z = 3$) с цепочечной структурой. Катионы Cr^{3+} и Cr^{4+} в этой структуре располагаются в октаэдрических и тригонально-призматических позициях соответственно. Синтезированы квазиодномерные оксиды $\text{Sr}_3\text{LnNiO}_6$ ($\text{Ln} = \text{Sc}$, In , $\text{Lu} - \text{Er}$).⁷⁴ В этих соединениях катион Ln^{3+} в устойчивой степени окисления стабилизирует никель в степени окисления 3+. Бесцветные кристаллы Ba_3NaBO_6 ($\text{B} = \text{Nb}$, Ta) с тригональной структурой получены в работе⁷⁶.

Синтезировано несколько низкоразмерных оксидов $\text{A}_3\text{A}'\text{BO}_6$ на основе p-элементов (см. табл. 2), в частности Pb (см.⁷⁵), Sb (см.⁷⁷) и Bi (см.⁷⁸). Сурьма и висмут имеют степень окисления 5+ и занимают октаэдрические В-позиции в цепочках таких оксидов. Свинец в оксиде $\text{Sr}_3\text{PbNiO}_6$ находится в форме Pb^{4+} и располагается в тригонально-призматических позициях.

V. Особенности формирования оксидов семейства $\text{A}_{3n+3m}\text{A}'_n\text{B}_{3m+n}\text{O}_{9m+6n}$

Соединения состава $\text{A}_3\text{A}'\text{BO}_6$ образуют наиболее многочисленную группу в рассматриваемом семействе. Позиции А в оксидах этой группы занимают двухвалентные щелочно-земельные элементы — Ca , Sr и Ba (соединения стронция самые многочисленные). Катионные пары $\text{A}'\text{B}$ могут иметь разнообразные степени окисления: $(\text{A}')^+ - \text{B}^{5+}$, $(\text{A}')^{2+} - \text{B}^{4+}$, $(\text{A}')^{3+} - \text{B}^{3+}$ и $(\text{A}')^{4+} - \text{B}^{2+}$ (см.⁸). При анализе причин распределения катионов по этим двум позициям необходимо иметь в виду, что тригонально-призматические позиции A' имеют значительно больший размер по сравнению с октаэдрическими позициями В. Высокозарядные катионы В в парах $\text{A}'\text{B}$, как правило, имеют меньший радиус и поэтому занимают октаэдрические позиции. Исключение составляет оксид $\text{Sr}_3\text{LiBiO}_6$, в котором октаэдрические позиции занимают катионы Li^+ (см.⁴). По мнению авторов статьи⁷⁸, это связано с тем, что тригонально-призматические позиции слишком велики для катиона Li^+ . Этот оксид, в отличие от большинства соединений $\text{A}_3\text{A}'\text{BO}_6$, имеет триклинную ячейку.

Другим исключением является оксид $\text{Sr}_3\text{PbNiO}_6$, в котором высокозарядные катионы Pb^{4+} ($r = 0.775 \text{ \AA}$), занимают тригонально-призматические позиции, а в октаэдрических позициях В этого соединения находятся катионы Ni^{2+} ($r = 0.69 \text{ \AA}$), имеющие меньший радиус. По аналогии с «нормальными» и «инверсными» шпинелями авторы исследования⁷⁵, получившие $\text{Sr}_3\text{PbNiO}_6$, также использовали термин «инверсный» применительно к данному оксиду. Наличие катионов Ni^{2+} в октаэдрических позициях оксида $\text{Sr}_3\text{PbNiO}_6$ является необычным; в других известных оксидах $\text{A}_3\text{A}'\text{BO}_6$ этот катион занимает тригонально-призматические позиции.

Наличие крупных ионов Ba^{2+} ($r = 1.42 \text{ \AA}$ для к. ч. 8)¹⁰⁷ в позиции А оксида $\text{A}_3\text{A}'\text{BO}_6$ коррелирует с заполнением тригонально-призматических позиций A' только крупными катионами щелочных элементов (оксиды $\text{Ba}_3\text{A}'\text{BO}_6$, где $\text{A}' = \text{Li}$, Na ; $\text{B} = \text{Ir}$, Ru , Sb , Bi , Nb , Ta). Можно предположить, что существует вероятность получения соединений Ba_3MnBO_6 с катионом Mn^{2+} , ионный радиус которого наибольший среди двухвалентных 3d-элементов. Однако это возможно только при условии, что в качестве элементов В выступают крупные четырехвалентные катионы. Существование сложных оксидов A_4PtO_6 ($\text{A} = \text{Ca}$, Sr , Ba) с

§ Следует отметить, что стронций образует соединения со всеми возможными катионными парами, а барийсодержащие оксиды существуют в основном для катионных пар $(\text{A}')^+ - \text{B}^{5+}$.

¶ Катионы Li^+ и Bi^{5+} имеют одинаковые радиусы ($0.76 \text{ \AA}$).¹⁰⁷

аналогичной структурой и катионами A^{2+} , занимающими тригонально-призматические позиции A' , по-видимому, свидетельствует об отсутствии ограничения для максимального радиуса катионов A' в катионных парах $(A')^{2+} - B^{4+}$.

Следует отметить, что оксиды $A_3A'MnO_6$ с небольшими катионами Mn^{4+} в позиции В способны образовывать только катионы Ca^{2+} ($r = 1.12 \text{ \AA}$), имеющие наименьший радиус в ряду $Ca^{2+} - Sr^{2+} - Ba^{2+}$.

Прослежено влияние размерного фактора на стабильность оксидов с катионными парами $(A')^{3+} - B^{3+}$. В серии соединений Sr_3LnRhO_6 ($r(Rh^{3+}) = 0.665 \text{ \AA}$) устойчивыми являются только фазы с $Ln = Sc, In, Yb - Sm$;^{51, 52} в серии Sr_3LnCrO_6 ($r(Cr^{3+}) = 0.615 \text{ \AA}$) — с $Ln = Sc, In, Lu - Ho, Y$;⁷³ а в серии Sr_3LnNiO_6 (радиус низкоспинового катиона Ni^{3+} равен $0.56 \text{ \AA}$) — с $Ln = Sc, In, Lu - Er, Y$.⁷⁴ Очевидно, в последнем случае объем тригонально-призматических пустот недостаточен для размещения в них катионов редкоземельных элементов с радиусами, большими, чем у атомов Ho^{3+} и Y^{3+} . Приведенный пример показывает, что уменьшение размера октаэдрических позиций в результате замены катиона с большим ионным радиусом на меньший приводит к уменьшению объема тригонально-призматических позиций и наоборот. По этой причине тригонально-призматическая позиция, вполне пригодная для катиона Li^+ в Sr_3LiSbO_6 , оказывается слишком «просторной» для Li^+ в оксиде Sr_3LiBiO_6 . Аналогичное влияние оказывает и радиус катиона щелочноземельного металла, находящегося в позиции А (см. выше) и в позиции A' . Так, катион Mg^{2+} входит в состав оксидов A_3MgBO_6 , только если $A = Sr$ (исключение — Ca_3MgIrO_6).⁴¹

Рассмотрим особенности формирования оксидов семейства $A_{3n+3m}A'_nMn_{3m+n}O_{9m+6n}$ и влияние на этот процесс размера катионов. Так, если Mn-содержащие соединения состава $A_3A'MnO_6$ существуют только для $A = Ca$, то стабильные оксиды состава $A_4A'Mn_2O_9$ известны только для Sr (единственное исключение — оксид $Ca_4CuMn_2O_9$). Барий образует группы соединений из данного семейства, начиная с состава $A_5A'Mn_3O_{12}$. Выше отмечалось, что отношение n/m определяет отношение между числом слоев $[A_3A'O_6]$ и $[A_3O_9]$ вдоль оси c . В оксидах $A_3A'MnO_6$ ($n = 1, m = 0$) все слои $[A_3O_9]$ замещены на $[A_3A'O_6]$. В оксидах $A_4A'Mn_2O_9$ на три слоя $[A_3A'O_6]$ приходится один слой $[A_3O_9]$. Таким образом, с увеличением числа октаэдров в цепочке расстояние между слоями A_3O_9 должно возрасти; это достигается за счет увеличения размера катиона A^{2+} при замещении Ca на Sr и Ba. Другими словами, чем выше отношение числа октаэдров к числу тригональных призм в цепочке, тем больше должен быть размер катионов, занимающих позиции А.

Катионный состав оксидов $A_3A'BO_6$ близок к составу соединений семейства Раддлсдена – Поппера $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ с $n = 2$, т.е. к $A_3B_2O_7$. Учитывая, что некоторые из них (например, $Sr_3FeCoO_{7-\delta}$,¹⁰⁸ $Sr_3Fe_{2-x}Mn_xO_{7-\delta}$ (см.¹⁰⁹)) содержат в позициях В два катиона, а значение δ достигает единицы, следует ожидать, что ряд таких оксидов может испытывать структурные переходы. Так, переход от структуры Раддлсдена – Поппера к квазиодномерной структуре $A_3A'BO_6$ зафиксирован в $Sr_3ScCoO_{6+\delta}$.¹¹⁰ Первая фаза $Sr_3ScCoO_{6.08}$ получена при 1250°C , вторая — при 1100°C . Однако хранение Sr_3ScCoO_6 с квазиодномерной структурой на воздухе приводит к аморфизации и, по-видимому, к разложению сложного оксида.

VI. Магнитные свойства

Присутствие переходных металлов в составе рассматриваемых оксидов и квазиодномерный характер строения обуславливают их характерные магнитные свойства. Зависимость магнитных свойств от строения во многом определяется

высокой изолированностью цепочек $[A'B_nO]_\infty$ друг от друга. Результаты исследований монокристаллов этих соединений показали, что низкоразмерный характер их строения обуславливает анизотропию магнитных свойств. Температуры магнитного упорядочения в таких системах, как правило, низки. Тем не менее некоторые соединения, принадлежащие семейству $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$, несмотря на их квазиодномерную структуру, характеризуются достаточно высокой температурой магнитного упорядочения. Так, оксиды $Ca_3A'RuO_6$ ($A' = Li, Na$) имеют коллинеарную магнитную структуру с температурой Нееля $T_N \approx 100 \text{ K}$.⁹ Высокие значения T_N свидетельствуют о трехмерном антиферромагнитном упорядочении. Сложные оксиды $Sr_3A'BO_6$ обладают целым спектром магнитных свойств (табл. 3): они проявляют 1D-антиферромагнетизм и ферромагнетизм. Кроме того, для них характерно ферромагнитное взаимодействие внутри цепочек и антиферромагнитное — между цепочками. Именно в системах $Sr_3CuPt_{0.5}Ir_{0.5}O_6$ (см.⁸) был обнаружен неупорядоченный квантовый спиновый цепочечный парамагнетизм. Оксид $Ca_3Co_2O_6$ испытывает ферримагнитное упорядочение при $T < 25 \text{ K}$ (см.¹¹¹) вследствие ферромагнитного обменного взаимодействия между катионами кобальта в цепочках и антиферромагнитного — между цепочками.

При анализе магнитных свойств соединений $A_3A'BO_6$ целесообразно разделить их на две группы: в первой магнитные катионы занимают только октаэдрические позиции, во второй — как октаэдрические, так и тригонально-призматические. В первом случае расстояния между магнитными катионами, находящимися в разных цепочках, не намного длиннее, чем в цепочке. Обычно для интерпретации изменений магнитной восприимчивости (χ) в таких соединениях пользуются одномерной моделью Изинга. Взаимодействие между магнитными катионами, как правило, приводит к антиферромагнитным корреляциям с максимумами на кривых $\chi = f(T)$. Дальний магнитный порядок в подобных соединениях чаще всего не фиксируется.

Если в соединениях $A_3A'BO_6$ магнитными ионами заняты позиции A' и В, то такие оксиды часто демонстрируют сложное магнитное поведение вследствие магнитных взаимодействий как внутри цепочек, так и между ними. Так, низкотемпературные нейтронографические исследования привели к открытию магнитной структуры в оксиде $Ca_3Co_2O_6$. Однако в других соединениях с аналогичной структурой (например, в Sr_3NiIrO_6)⁷ магнитные рефлексы не были найдены. Учитывая, что в базисной плоскости оксида Sr_3NiIrO_6 находится гексагональная 2D-решетка (каждая цепочка окружена шестью другими цепочками), можно предположить, что отсутствие магнитного порядка в таком соединении вызвано либо неупорядоченным расположением атомов переходных металлов по структурным позициям, либо геометрическим строением кристалла (геометрическая фрустрация).

Таблица 3. Магнитные свойства оксидов $Sr_3A'BO_6$ ($A' = Ni, Cu, Zn, Co$; $B = Ir, Pt$).

Соединение	Свойства
Sr_3NiIrO_6	Антиферромагнетизм
Sr_3CuIrO_6	Ферромагнетизм
Sr_3ZnIrO_6	Антиферромагнетизм
Sr_3NiPtO_6	»
Sr_3CuPtO_6	»
Sr_3CoPtO_6	Неупорядоченный спин-цепочечный парамагнетизм
Sr_3ZnPtO_6	Диамагнетизм
$Sr_3CuIr_{0.5}Pt_{0.5}O_6$	Неупорядоченный спин-цепочечный парамагнетизм

Исследования соединений $A_3A'BO_6$ ($B = Pt, Ir, Rh, Ru$) обнаружили существенную зависимость их магнитных свойств от электронной конфигурации элементов, находящихся как в позициях A' , так и в B . Многие из этих соединений являются структурными аналогами, но их магнитные свойства отличаются большим разнообразием. В оксидах $Sr_3A'PtO_6$ ($A = Cu, Co, Ni, Zn$) платина находится в октаэдрических позициях в низкоспиновом (диамагнитном) состоянии. Как следствие, оксид Sr_3ZnPtO_6 , содержащий диамагнитный катион Zn^{2+} , является диамагнетиком. Измерение магнитной восприимчивости оксида Sr_3NiPtO_6 показало присутствие катионов Ni^{2+} с большой одноионной магнитной анизотропией и наличие ближнего антиферромагнитного порядка при $T < 25$ К.³² Температура начала антиферромагнитного упорядочения равна ~ 25 К. Для Sr_3CoPtO_6 , напротив, характерен разупорядоченный спин-цепочечный парамагнетизм. Результаты измерений магнитной восприимчивости и теплоемкости Sr_3CuPtO_6 (см.^{32, 112}) хорошо согласуются с теоретическими моделями для классических спин-цепочечных соединений с $S = 1/2$. Такие соединения проявляют ферромагнетизм (см. табл. 3).

Магнитное поведение оксидов $Sr_3A'IrO_6$ значительно сложнее. Это связано с замещением диамагнитного катиона Pt^{4+} в октаэдрических позициях на низкоспиновый ион $Ir^{4+}(d^5)$ с одним неспаренным электроном. Магнитная восприимчивость Sr_3ZnIrO_6 при температуре выше антиферромагнитного перехода (25 К) описывается гейзенберговской линейно-цепочечной моделью. Магнитные свойства оксида Sr_3NiIrO_6 изменяются сложным образом, что обусловлено как межцепочечным ферромагнитным, так и внутрицепочечным антиферромагнитным обменными взаимодействиями. Заключение авторов статьи⁷ о ферромагнитных свойствах Sr_3CuIrO_6 в последующих работах было несколько скорректировано. Так, согласно данным¹¹³, в нулевом магнитном поле это соединение ниже температуры магнитного перехода обладает свойствами спинового стекла, однако под действием небольшого магнитного поля (~ 200 Э) переходит в ферромагнитное состояние. Детальные исследования^{114, 115} твердых растворов $Sr_3Cu_{1-x}Zn_xIrO_6$ и $Sr_3CuPt_xIr_{1-x}O_6$ свидетельствуют о более сложном, чем сообщалось в первоначальных работах, характере магнитных взаимодействий как в индивидуальных квазиодномерных оксидах, так и в твердых растворах.

В оксидах Ca_3CuIrO_6 и Ca_3CuRhO_6 обнаружено¹¹⁶ магнитное упорядочение при ~ 15 К, магнитный переход имеет сложную природу. По данным работ^{38, 117}, Ca_3CoIrO_6 ниже 30 К испытывает магнитное упорядочение фрустрированного типа. Оксид Ca_3CoRuO_6 является обычным антиферромагнетиком с $T_N = 55$ К.³⁸

Особенность магнитных свойств квазиодномерных оксидов проявляется в том, что в поликристаллических образцах намагниченность не достигает насыщения даже в очень высоких магнитных полях. Поэтому истинные значения намагниченности насыщения, а следовательно, ферромагнитных моментов, можно получить на монокристаллах при их измерении вдоль определенного кристаллографического направления. Для $Ca_3Co_2O_6$ значение ферромагнитного момента было найдено в результате измерений на поликристаллическом образце, полученном в смеси с эпиксидной массой путем обработки в магнитном поле 80 кЭ.¹¹¹ После такой обработки образец имел преимущественную ориентацию вдоль оси c и проявлял высокую анизотропию магнитных свойств (рис. 10). Характер зависимости намагниченности M от величины приложенного магнитного поля H свидетельствует о том, что ферромагнитные цепочки ($T_{C1} = 26$ К) взаимодействуют антиферромагнитно ($T_{C2} = 13$ К). В низких полях при $10 \leq T \leq 25$ К данная система находится в частично упорядоченном антиферромагнитном (PDA) состоянии, а при

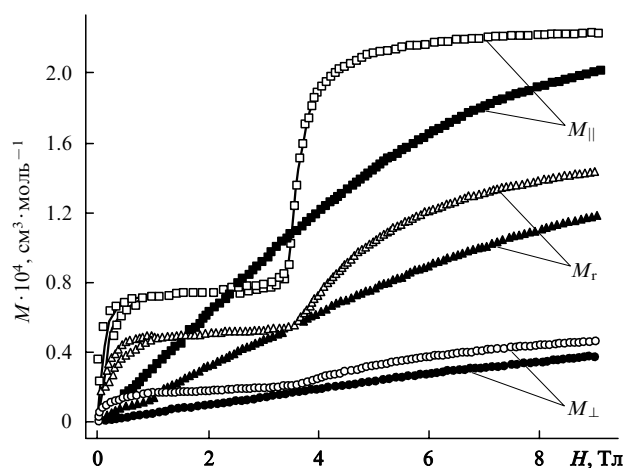


Рис. 10. Кривые намагниченности $Ca_3Co_2O_6$ в статических магнитных полях для $0 \leq H \leq 9$ Тл при 12 К (светлые точки) и 35 К (темные точки).¹¹¹

$M_{||}$, $M_{\perp}$ — значения намагниченности, полученные при ориентации оси c образца параллельно и перпендикулярно магнитному полю соответственно; M_0 — значения намагниченности для неориентированного образца.

$T < 10$ К — в ферромагнитном состоянии. В состоянии PDA две трети ферромагнитных цепочек взаимодействуют антиферромагнитно, а одна треть — магнитно неупорядочена.

Высокая анизотропия магнитной восприимчивости χ монокристалла $Ba_8CoRh_6O_{21}$ с осью c , ориентированной вдоль или перпендикулярно направлению приложенного магнитного поля, обнаружена авторами статьи⁵⁶. Анизотропия сохраняется вплоть до комнатной температуры. Родий в рассматриваемых оксидах $A_3A'RhO_6$ может быть трех-, четырех- и пятивалентным (в зависимости от степени окисления элемента, находящегося в позициях A'). Магнитные свойства соединений Sr_3LnRhO_6 интерпретированы⁵² в соответствии с ожидаемыми значениями магнитных моментов для катионов Ln^{3+} и низкоспиновым состоянием катиона Rh^{3+} ($t_{2g}^6e_g^0$, $S = 0$). Измерения χ оксидов Ca_3CoRhO_6 и Ca_3FeRhO_6 показали,⁴⁹ что кобальт и железо в этих соединениях двухвалентны, а родий четырехвалентен. Предполагается, что изменение магнитных свойств Ca_3CoRhO_6 аналогично изменению этих свойств у Sr_3NiIrO_6 и Ca_3CoIrO_6 . Магнитная восприимчивость, измеренная в режиме охлаждения образца в нулевом магнитном поле (ZFC), при 35 К резко уменьшается, в то время как при измерении в процессе охлаждения в магнитном поле (FC) остается практически неизменной. По данным работы⁴⁹, для этого соединения характерно антиферромагнитное межцепочечное обменное взаимодействие и ферромагнитное внутрицепочечное. Нейтронографические исследования показали,¹¹⁸ что в этом соединении при $T < 90$ К реализуется частично разупорядоченное антиферромагнитное состояние, когда 2/3 ферромагнитных цепочек упорядочены между собой антиферромагнитно, а 1/3 — магнитно неупорядочена. В статье¹¹⁸ (в отличие от ранних результатов⁴⁹ измерений магнитной восприимчивости) найдено, что оба переходных металла в структуре Ca_3CoRhO_6 находятся в трехвалентном состоянии. Анализ окислительных состояний катионов в $Ca_3Co_2O_6$ и Ca_3CoRhO_6 , выполненный с использованием результатов расчетов электронных зонных структур,¹¹⁹ также подтвердил это заключение. Измерения удельной теплоемкости показали¹²⁰ значительные различия между антиферромагнитными межцепочечными взаимодействиями в этих двух близких в структурном и магнитном отношении соединениях.

При изучении оксидов родия, содержащих вместо атома Со атомы Fe и Zn, было найдено, что в оксиде $\text{Ca}_3\text{FeRhO}_6$ при 12 K имеет место трехмерный антиферромагнитный переход, а оксид $\text{Sr}_3\text{ZnRhO}_6$ подвержен неомогенному магнитному упорядочению при ~ 15 K.¹²¹ Антиферромагнитное взаимодействие при $T < 10$ K наблюдали¹²² также для Sr_4RhO_6 и $\text{Sr}_3\text{CaRhO}_6$. Авторы работы¹²³ изучали магнитное поведение $\text{Sr}_4\text{Fe}_{0.73}\text{Rh}_{2.27}\text{O}_9$. К сожалению, по результатам измерений χ им не удалось определить степени окисления атомов Fe и Rh в этом соединении. Наличие максимума на кривой $\chi = f(T)$ при 8 K, по-видимому, свидетельствует о возможном антиферромагнитном упорядочении.

Сложные оксиды марганца также демонстрируют разнообразнейшие магнитные свойства. Нейтронографически подтверждено наличие антиферромагнитного упорядочения в оксидах $\text{Ca}_3\text{ZnMnO}_6$ и $\text{Ca}_3\text{NiMnO}_6$.⁶⁷ Интересно, что температура Нееля для оксида $\text{Ca}_3\text{ZnMnO}_6$ ($T_N = 25$ K), в котором половина позиций в цепочке, а именно в тригональных призмах, занята диамагнитными ионами Zn^{2+} , значительно ниже, чем для $\text{Ca}_3\text{A}'\text{RuO}_6$ ($\text{A}' = \text{Li}, \text{Na}$). Оксид $\text{Ca}_3\text{NiMnO}_6$, содержащий магнитные катионы как в октаэдрических, так и в тригонально-призматических позициях, является антиферромагнетиком с $T_N = 20$ K (по данным⁶⁷) или 18 K (по данным⁶⁹). Зависимость $\chi = f(T)$ для этого оксида следует закону Кюри – Вейсса только при температурах выше 300 K, что, по-видимому, связано с сохранением ближнего магнитного порядка вплоть до высоких температур. Оксид $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$, в отличие от ферро(ферри)магнитного $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, имеет дальний антиферромагнитный порядок ($T_N = 13$ K).^{71, 124} Характерно, что в нейтронографических исследованиях⁷¹ обнаружен лишь ближний магнитный порядок в $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ при 4.2 K: вместо отчетливых магнитных рефлексов найдены широкие и малоинтенсивные рефлексы. На кривой температурной зависимости теплоемкости при 13 K имеется аномалия,¹²⁴ которая может указывать на магнитные корреляции, характерные не для всего кристалла, а только для его части. Этим можно объяснить отсутствие магнитных рефлексов на нейтронограммах данного соединения. Магнитные свойства $\text{Ca}_3\text{Co}_{1.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_6$ подобны наблюдаемым для $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ за исключением более высокого значения T_N (18 K). Для обеих фаз исключено ферромагнитное упорядочение или спин-стекольный эффект. Гистерезис на зависимостях намагниченности от магнитного поля при $T \leq 5$ K свидетельствует о наличии спин-реориентационных переходов в этих соединениях.

Путем измерений магнитной восприимчивости и теплоемкости триклинной фазы $\text{Ca}_3\text{CuMnO}_6$ показано,^{71, 125} что при $T < 6$ K она подвержена антиферромагнитному упорядочению. Несмотря на значительное позиционное разупорядочение катионов Cu^{2+} и Mn^{4+} и наличие нескольких сортов этих катионов, характеризующихся разными длинами связей Cu – O и Mn – O, это соединение не испытывает фрустрации магнитной структуры и обладает дальним магнитным порядком. На температурной зависимости теплоемкости присутствуют два отчетливых λ -пика — при 5.2 и 3.6 K. Результаты измерений магнитной восприимчивости соединений $\text{Ca}_3\text{A}'\text{MnO}_6$ (по данным работ^{69–72}) представлены на рис. 11.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости оксидов $\text{Sr}_4\text{ZnMn}_2\text{O}_9$ и $\text{Sr}_4\text{MgMn}_2\text{O}_9$ приведены на рис. 12.⁸⁹ Видно, что магнитная восприимчивость этих оксидов при $T < 250$ K имеет сложную температурную зависимость, не соответствующую закону Кюри – Вейсса. При высоких температурах эффективные магнитные моменты близки к чисто спиновому значению для Mn^{4+} . При температурах 100–150 K на зависимости $\chi(T)$ имеется широкий максимум, более выраженный в случае $\text{Sr}_4\text{ZnMn}_2\text{O}_9$. Экспериментальные зависимости $\chi(T)$ для $\text{Sr}_4\text{ZnMn}_2\text{O}_9$ и

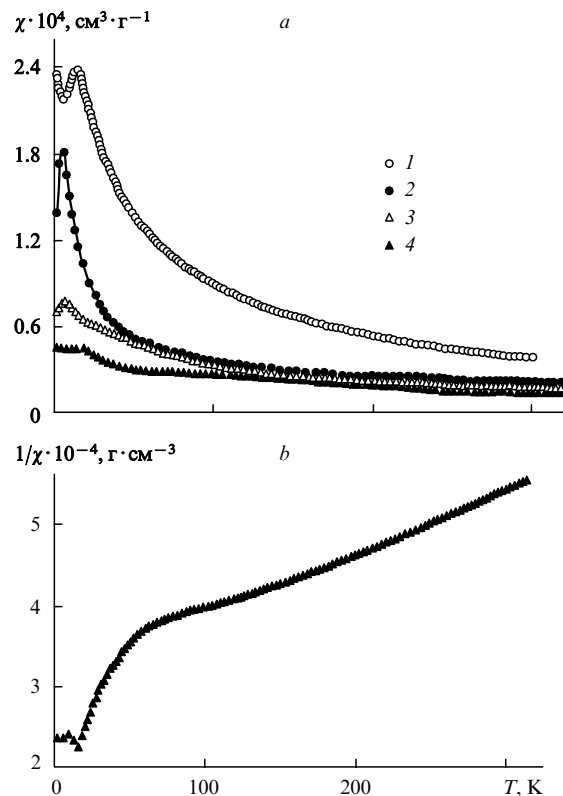


Рис. 11. Зависимости $\chi - T$ (a) и $1/\chi - T$ (b) для оксидов $\text{Ca}_3\text{A}'\text{MnO}_6$. $\text{A}' = \text{Co}$ (1), Cu (2), Zn (3), Ni (4).

$\text{Sr}_4\text{MgMn}_2\text{O}_9$, проанализированы в рамках модели изотропного обмена между димерами $\text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{4+}$. Резкий рост магнитной восприимчивости при низких температурах опи-

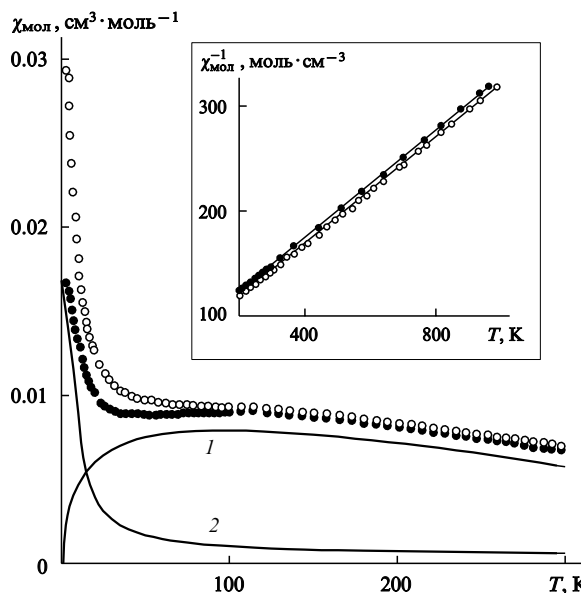


Рис. 12. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для $\text{Sr}_4\text{MgMn}_2\text{O}_9$ (светлые точки) и $\text{Sr}_4\text{ZnMn}_2\text{O}_9$ (темные точки).⁸⁴ Кривая 1 показывает вклад «димерной» составляющей в восприимчивость, кривая 2 — вклад парамагнитной составляющей. На вставке приведены данные для обратной магнитной восприимчивости, показывающие кюри-вейссовский характер зависимости χ в интервале температур 300–950 K.

сывается законом Кюри–Вейсса, отражая тот факт, что не все ионы Mn^{4+} в $\text{Sr}_4\text{ZnMn}_2\text{O}_9$ и $\text{Sr}_4\text{MgMn}_2\text{O}_9$ связаны в димеры.

Аналогичные выводы были сделаны для $\text{Sr}_4\text{NiMn}_2\text{O}_9$ (см.^{84–86}) и $\text{Sr}_4\text{CuMn}_2\text{O}_9$ (см.^{20, 22, 81}). В структурах оксидов $\text{A}_4\text{A}'\text{Mn}_2\text{O}_9$ каждый катион Mn^{4+} в цепочке участвует в магнитном обмене с одним соседним катионом Mn^{4+} и с одним двухвалентным катионом (Zn, Mg, Ni, Cu). И хотя цинк и магний диамагнитны, а никель и медь имеют незапаренные электроны на d-оболочке, магнитная восприимчивость Ni- и Cu-содержащих соединений при $T < 250$ К определяется главным образом обменными взаимодействиями между катионами Mn^{4+} как и в Zn- и Mg-соединениях. Вклад от обменного взаимодействия между катионами Mn^{4+} и Ni^{2+} (или Cu^{2+}) пренебрежимо мал.

В ряду соединений типа $\text{A}_4\text{A}'\text{Mn}_2\text{O}_9$ выделяется оксид $\text{Sr}_4\text{CoMn}_2\text{O}_9$. При $T > 150$ К температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости для этого соединения подчиняется закону Кюри–Вейсса⁸²

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}.$$

Парамагнитный момент, измеренный в этой области температур (6.61 μ_B), близок к теоретическому значению, рассчитанному для комбинации катионов $\text{Co}^{2+} - 2\text{Mn}^{4+}$ (6.71 μ_B). Отрицательное значение Θ (–120 К) свидетельствует о том, что преобладающими являются антиферромагнитные взаимодействия. При $T < 12$ К для этого оксида найдена спонтанная намагниченность. С целью выяснения природы магнетизма этого соединения при низких температурах измерены действительная и мнимая части динамической магнитной восприимчивости в области частот от 0.1 Гц до 10 кГц. Измерения показали, что оксид $\text{Sr}_4\text{CoMn}_2\text{O}_9$ имеет частично разупорядоченную структуру, близкую к структуре спиновых стекол и отличную от $\text{Sr}_4\text{NiMn}_2\text{O}_9$, в котором пары ионов Mn^{4+} взаимодействуют антиферромагнитно вдоль цепочек. Похожие магнитные свойства проявляют $\text{Sr}_{14}\text{Co}_3\text{Mn}_8\text{O}_{33}$ (см.⁹⁸) и $\text{Sr}_9\text{Co}_2\text{Mn}_5\text{O}_{21}$ (см.^{97, 98}). Температурные зависимости магнитной восприимчивости в координатах $1/\chi = f(T)$ для некоторых из рассмотренных выше соединений семейства $\text{A}_4\text{A}'\text{Mn}_2\text{O}_9$ приведены на рис. 13. Ступенька на кривой $1/\chi = f(T)$ для $\text{Ca}_4\text{CuMn}_2\text{O}_9$ при 123 К связана с присутствием в исследованном образце фазы перовскита CaMnO_3 , обладающего при $T < 123$ К слабым ферромагнетизмом.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости оксида $\text{Ba}_6\text{ZnMn}_4\text{O}_{15}$ в области температур 4.2–300 К не подчиняется закону Кюри–Вейсса,⁶⁶ о чем свидетельствуют резкое увеличение χ при $T < 16$ К, а также наличие на кривой $\chi = f(T)$ широкого локального максимума при 45 К. Предполагается, что ближние антиферромагнитные взаимодействия между катионами Mn^{4+} , приводящие к одномерному упорядочению магнитных моментов в октаэдрах, связанных гранями, сохраняются до 300 К. Увеличение χ при $T < 16$ К обусловлено вкладом в общую магнитную восприимчивость составляющей от катионов Mn^{4+} , характеризующихся нескомпенсированными (из-за структурного беспорядка) магнитными моментами.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Ba}_6\text{CuMn}_4\text{O}_{15}$ интерпретирована⁶⁶ с учетом парамагнетизма ионов Cu^{2+} , находящихся в тригональных призмах, и упорядочения (с широким максимумом при 90 К) катионов Mn^{4+} . На нейтронограммах соединений $\text{Ba}_6\text{CuMn}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Ba}_6\text{ZnMn}_4\text{O}_{15}$ при 1.7 К обнаружены магнитные рефлексы, обусловленные возникновением дальнего магнитного порядка в октаэдрических позициях. Магнитное поведение этих оксидов было смоделировано с использованием

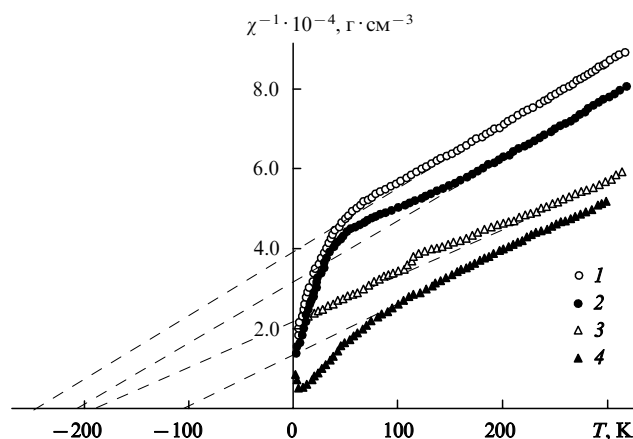


Рис. 13. Температурные зависимости обратной величины магнитной восприимчивости для $\text{Sr}_4\text{NiMn}_2\text{O}_9$ (1), $\text{Sr}_4\text{CuMn}_2\text{O}_9$ (2), $\text{Ca}_4\text{CuMn}_2\text{O}_9$ (3) и $\text{Sr}_4\text{CoMn}_2\text{O}_9$ (4).⁸²

необычной магнитной структуры, в которой антиферромагнитный сверхобмен в высокофрустрированной кристаллической структуре приводит к повороту спинов в соседних цепочках на 120°.

Магнитные свойства оксидов $\text{Ba}_6\text{A}'\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ ($\text{A}' = \text{Mg}, \text{Ni}$)⁹⁴ существенно отличаются от свойств аналогичных оксидов с атомами цинка и меди в позициях A' .⁶⁶ Так, на зависимости $\chi = f(T)$ оксида $\text{Ba}_6\text{MgMn}_4\text{O}_{15}$ отсутствует широкий максимум в области средних температур. При $T > 125$ К для этого соединения выполняется закон Кюри–Вейсса. Так как магнитные восприимчивости $\text{Ba}_6\text{ZnMn}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Ba}_6\text{MgMn}_4\text{O}_{15}$ определяются только обменными взаимодействиями между катионами Mn^{4+} , то имеющиеся различия, по-видимому, можно объяснить разным распределением катионов Mn^{4+} по октаэдрическим и тригонально-призматическим позициям в этих соединениях. Меньшее экспериментальное значение константы Кюри ($C_{\text{эксп}}$) для $\text{Ba}_6\text{NiMn}_4\text{O}_{15}$ по сравнению с вычисленным при условии вклада в магнитную восприимчивость от никеля и марганца связано с плоско-квадратной координацией части катионов Ni^{2+} . С учетом значения $C_{\text{эксп}}$ эта часть составляет ~28%.

Результаты измерений магнитной восприимчивости и намагниченности $\text{Ba}_9\text{MgMn}_7\text{O}_{24}$ (см.⁹⁶) близки к результатам, полученным для оксидов $\text{Ba}_3\text{PdMn}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ba}_6\text{PdMn}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Ba}_7\text{PdMn}_5\text{O}_{18}$.⁹¹ Так, для него характерно отклонение зависимости $1/\chi = f(T)$ при $T < 225$ К от закона Кюри–Вейсса, что обусловлено упорядочением катионов Mn^{4+} в квазиодномерной цепочке — $\text{MgO}_6 - (\text{MnO}_6)_7 - \text{MgO}_6 - (\text{MnO}_6)_7 -$, состоящей из тригональных призм с катионами Mg^{2+} и октаэдров с катионами Mn^{4+} . Характер зависимости магнитной восприимчивости от приложенного магнитного поля при 2 К также свидетельствует о наличии слабого ферромагнитного момента.

Представляет интерес сравнение магнитных свойств оксидов семейства $\text{A}_{3n+3m}\text{A}_n\text{Mn}_{3m+n}\text{O}_{9m+6n}$ со свойствами BaMnO_3 — конечного члена этого ряда.¹⁶ В области температур от 4.2 до 300 К температурная зависимость магнитной восприимчивости оксида BaMnO_3 , как и многих квазиодномерных оксидов этого семейства, не подчиняется закону Кюри–Вейсса. При $T < 215$ К имеет место расхождение значений χ , измеренных для образцов в присутствии и в отсутствие магнитного поля; природа расхождения пока не установлена. При 59 К происходит переход парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное. Этот переход, по-видимому, не является обычным переходом из парамагнитного в антиферромагнитное состояние. Для BaMnO_3 и других окси-

дов семейства $A_{3n+3m}A'_nMn_{3m+n}O_{9m+6n}$ такое превращение надо рассматривать как переход от одномерно-упорядоченного состояния к трехмерно-упорядоченному. Спины соседних катионов Mn^{4+} внутри каждой цепочки взаимодействуют антиферромагнитно и лежат в плоскости, перпендикулярной [001]. Сопоставление характеристик оксида $BaMnO_3$ и изученных оксидов семейства $A_{3n+3m}A'_nMn_{3m+n}O_{9m+6n}$ с $A' = Zn^{2+}$, Mg^{2+} показало их определенное соответствие. Это свидетельствует о преобладании межцепочечного магнитного обмена над внутрицепочечным в соединениях, содержащих диамагнитные катионы в тригональных призмах. Если же в составе цепочек $[A'Mn_nO]_\infty$ появляется второй магнитный катион, то магнитные свойства соединений усложняются. В работе⁹⁸ отмечено, что магнитные свойства квазиодномерных фаз $Sr_3NiRhO_{6+\delta}$, $Sr_3CuRhO_{6+\delta}$, $Sr_4NiMn_2O_9$ и $Ca_3Co_{1+x}Mn_{1-x}O_6$ высокочувствительны к разупорядочению в пределах цепочек и к структурным переходам.

Интересные результаты получены при исследовании методом ЭПР оксидов $Ca_3A'MnO_6$ ($A' = Zn, Cu, Ni, Co$), твердых растворов $Ca_3Zn_{1-x}Cu_xMnO_6$ с гексагональной структурой K_4CdCl_6 ($0 \leq x < 0.75$) и $Ca_3Zn_{0.25}Cu_{0.75}MnO_6$ с триклинной ячейкой типа Ca_3CuMnO_6 , а также $Ca_4A'Mn_2O_9$.^{126, 127} В спектрах ЭПР оксидов $Ca_3A'MnO_6$ ($A' = Zn, Cu$) присутствуют интенсивные сигналы ионов Mn^{4+} и отсутствуют сигналы ионов Cu^{2+} . Кроме того, для них характерна зависимость интегральной интенсивности спектра ЭПР и величины g-фактора от температуры. Отсутствие сигналов ЭПР от ионов меди в спектрах Ca_3CuMnO_6 и твердых растворов $Ca_3Zn_{1-x}Cu_xMnO_6$ ($0 \leq x < 1$) предположительно связано с плоско-квадратной координацией ионов Cu в этих соединениях. Слабый сигнал, появляющийся после выдерживания образца квазиодномерного оксида Ca_3CuMnO_6 при 470 K, по-видимому, обусловлен изменением координации катионов Cu^{2+} . Таким образом, основываясь на данных работы¹⁰², можно предположить наличие для этого соединения структурного фазового перехода при $T > T_{комн}$.

В спектрах соединений $Ca_3A'MnO_6$ ($A' = Ni, Co$) сигналы катионов Mn^{4+} не зафиксированы, а интенсивности обнаруженных линий с $g = 2.11$ и шириной линии $\Delta H \sim 590$ Гс, которые на 4 порядка слабее, чем для $A' = Zn, Cu$, практически не меняются при изменении температуры в диапазоне 77–490 K.

Анализ сигналов ЭПР катионов Mn^{4+} в спектрах оксида Ca_3CuMnO_6 показал наличие слабого антиферромагнитного упорядочения этих катионов в цепочках уже при 300 K. Основываясь на отсутствии сигналов ЭПР от ионов марганца и ближнего магнитного порядка в оксидах $Ca_3A'MnO_6$ с $A' = Ni, Co$, можно предположить, что, несмотря на данные структурных исследований, показавших наличие катионных комбинаций $(A')^{2+} - Mn^{4+}$, существует достаточно сильное обменное взаимодействие между ионами никеля (или кобальта) и марганца. Возможно, что это взаимодействие вызывает перераспределение электронной плотности и изменение зарядового состояния ионов A' с $2+$ на $3+$, а ионов марганца с $4+$ до $3+$.

В спектрах ЭПР оксидов $Sr_4A'Mn_2O_9$ ($A' = Zn, Cu, Ni$) также присутствуют сигналы ионов Mn^{4+} и отсутствуют сигналы катионов Cu^{2+} и Ni^{2+} .

* * *

Суммируя имеющиеся на данный момент результаты исследований оксидов семейства $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$, следует отметить, что число предсказанных соединений этого класса в настоящее время намного превышает число полученных. Это относится и к оксидам платиновых металлов, и к окси-

дам марганца. Вероятной причиной является близкий химический состав возможных фаз, что затрудняет поиск необходимых условий для их синтеза. Например, имеется сообщение⁸¹ о получении соединений Ca_3CuMnO_6 и $Ca_4CuMn_2O_9$ в системе $Ca-Cu-Mn-O$, причем образец $Ca_4CuMn_2O_9$ содержит в виде примеси CuO (согласно рентгенофазовому анализу) и $CaMnO_3$ (по данным магнитных измерений). Данное соединение является несоразмерным. Значение $c_1/c_2 = 0.6891$ существенно выше значения 0.666, характерного для фазы такого состава, но близко к значению 0.6923, характерному для соразмерной фазы состава $A_{18}A'_5Mn_8O_{39}$ ($m = 1, n = 5$). Можно предположить, что при определенных условиях удастся стабилизировать обе фазы — и $Ca_4CuMn_2O_9$, и $Ca_{18}Cu_5Mn_8O_{39}$.

Большинство изученных оксидов с квазиодномерной структурой синтезировано с помощью твердофазных реакций, поэтому следует расширить исследования по поиску условий твердофазного синтеза монокристаллов необходимого размера и качества.

Практически в каждой работе, посвященной синтезу оксидов $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$, приведены данные о магнитных характеристиках новых фаз, однако в целом магнитные свойства квазиодномерных соединений рассмотренного семейства изучены недостаточно. Это обусловлено сложной взаимосвязью между строением этих соединений (которое, в частности, характеризуется наличием коротких расстояний металл–металл в цепочках и высокой изолированностью цепочек), электронной конфигурацией катионов d-элементов, занимающих позиции A' и B, и свойствами. До настоящего времени не известна природа низкотемпературных магнитных фаз и не выяснены закономерности, обуславливающие влияние изменений химического состава соединений в процессе их синтеза на магнитное поведение.

Наличие нескольких (чаще всего двух) катионов переходных металлов в цепочке $[(A'B)O_3]_\infty$ ставит проблему идентификации валентных комбинаций $A'-B$. Как следует из представленных выше данных, в ряде случаев на базе структурных исследований не удается объяснить результаты исследований магнитных свойств. Особенно это касается кобальтсодержащих соединений. Можно предположить, что привлечение теоретических методов расчета электронной структуры позволит решить эту проблему.

Литература

1. J. Darriet, M. A. Subramanian. *J. Mater. Chem.*, **5**, 543 (1995)
2. J. M. Perez-Mato, M. Zakhour-Nakhl, F. Weill, J. Darriet. *J. Mater. Chem.*, **9**, 2795 (1999)
3. J. J. Randall Jr., L. Katz. *Acta Crystallogr.*, **12**, 519 (1959)
4. G. Bergerhoff, O. Schmitz-Dumond. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **284**, 10, (1956)
5. A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham, W. Kunman, A. K. Vick. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 453 (1991)
6. J. L. Hodeau, H. Y. Tu, P. Border, T. Fournier, P. Strobel, M. Marezio. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **48**, 1 (1992)
7. T. N. Nguyen, H.-C. zur Loye. *J. Solid State Chem.*, **117**, 300 (1995)
8. T. N. Nguyen, P. A. Lee, H.-C. zur Loye. *Science*, **271**, 489 (1996)
9. J. Darriet, F. Grasset, P. D. Battle. *Mater. Res. Bull.*, **32**, 139 (1997)
10. P. D. Battle, G. R. Blake, J. Sloan, J. F. Vente. *J. Solid State Chem.*, **136**, 103 (1998)
11. P. D. Battle, G. R. Blake, J. Darriet, J. G. Gore, F. Weil. *J. Mater. Chem.*, **7**, 1559 (1997)
12. G. R. Blake, J. Sloan, J. F. Vente, P. D. Battle. *Chem. Mater.*, **10**, 3536 (1998)
13. K. E. Stitzer, J. Darriet, H.-C. zur Loye. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **5**, 535 (2001)
14. J. J. Lander. *Acta Crystallogr.*, **4**, 148 (1951)
15. B. L. Chamberland, A. W. Sleight, J. F. Weiher. *J. Solid State Chem.*, **1**, 506 (1970)

16. E.J.Cussen, P.D.Battle. *Chem. Mater.*, **12**, 831 (2000)
17. А.Уэллс. *Структурная неорганическая химия*. Т. 2. Мир, Москва, 1987
18. M.-H.Whangbo, H.-J.Koo, K.-S.Lee, O.Gourdon, M.Evain, S.Jobic, R.Brec. *J. Solid State Chem.*, **160**, 239 (2001)
19. M.Evain, F.Boucher, O.Gourdon, V.Petricek, M.Dusek, P.Bezdicka. *Chem. Mater.*, **10**, 3068 (1998)
20. R.C.Layland, H.-C. zur Loe. *J. Alloys Compd.*, **299**, 118 (2000)
21. A.El Abed, E.Gaudin, H.-C. zur Loe, J.Darriet. *Solid State Sci.*, **5**, 59 (2003)
22. C.A.Moore, P.D.Battle. *J. Solid State Chem.*, **176**, 88 (2003)
23. A.M.Abakumov, A.V.Mironov, V.A.Govorov, M.V.Lobanov, M.G.Rozova, E.V.Antipov, O.I.Lebedev, G.Van Tendeloo. *Solid State Sci.*, **5**, 1117 (2003)
24. A.V.Mironov, A.M.Abakumov, E.V.Antipov. *Rigaky J.*, **19–20**, 23 (2003)
25. R.Czaya. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **375**, 61 (1970)
26. J.B.Claridge, R.C.Layland, H.-C. zur Loe. *Acta Crystallogr., Sect. C.*, **53**, 1740 (1997)
27. W.D.Komer, D.J.Machin. *J. Less-Common Met.*, **61**, 91 (1978)
28. Y.H.Wang, D.Walker, B.H.Chen, B.A.Scott. *J. Alloys Compd.*, **285**, 98 (1999)
29. A.Varela, K.Boulahya, M.Parras, J.M.González-Calbet, T.Vogt, D.J.Butter. *Chem. – Eur. J.*, **7**, 1444 (2001)
30. A.P.Wilkinson, A.K.Cheetham. *Acta Crystallogr., Sect. C.*, **45**, 1672 (1989)
31. A.Tomaszewska, Hk.Müller-Buschbaum. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **617**, 23 (1992)
32. T.N.Nguyen, D.M.Giaquinta, H.-C. zur Loe. *Chem. Mater.*, **6**, 1642 (1994)
33. T.N.Nguyen, H.-C. zur Loe. *MRS Symp. Proc.*, **376**, 603 (1995)
34. M.D.Smith, H.-C. zur Loe. *Acta Crystallogr., Sect. C.*, **57**, 337 (2001)
35. P.Núñez, S.Trail, H.-C. zur Loe. *J. Solid State Chem.*, **130**, 35 (1997)
36. M.J.Davis, M.D.Smith, H.-C. zur Loe. *Inorg. Chem.*, **42**, 6980 (2003)
37. J.B.Claridge, R.C.Layland, R.D.Adams, H.-C. zur Loe. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 1131 (1997)
38. H.Kageyama, K.Yoshimura, K.Kosuge. *J. Solid State Chem.*, **140**, 14 (1998)
39. A.Tomaszewska, Hk.Müller-Buschbaum. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 534 (1993)
40. J.B.Claridge, R.C.Layland, W.H.Henley, H.-C. zur Loe. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 1951 (1998)
41. M.J.Davis, M.D.Smith, H.-C. zur Loe. *Acta Crystallogr., Sect. C.*, **57**, 1234 (2001)
42. N.Segal, J.F.Vente, T.S.Bush, P.D.Battle. *J. Mater. Chem.*, **6**, 395 (1996)
43. S.Frenzen, Hk.Müller-Buschbaum. *Z. Naturforsch., B.*, **51**, 225 (1996)
44. C.Lampe-Onnerud, M.Sigrist, H.-C. zur Loe. *J. Solid State Chem.*, **127**, 25 (1996)
45. M.J.Davis, M.D.Smith, K.E.Stitzer, H.-C. zur Loe. *J. Alloys Compd.*, **351**, 95 (2003)
46. S.Frenzen, Hk.Müller-Buschbaum. *Z. Naturforsch., B.*, **51**, 1204 (1996)
47. S.Frenzen, Hk.Müller-Buschbaum. *Z. Naturforsch., B.*, **50**, 581 (1995)
48. C.A.Moore, E.J.Cussen, P.D.Battle. *J. Solid State Chem.*, **153**, 254 (2000)
49. S.Niitaka, H.Kageyama, M.Kato, K.Yoshimura, K.Kosuge. *J. Solid State Chem.*, **146**, 137 (1999)
50. K.E.Stitzer, W.H.Henley, J.B.Claridge, H.-C. zur Loe, R.C.Layland. *J. Solid State Chem.*, **164**, 220 (2002)
51. R.C.Layland, S.L.Kirkland, P.Núñez, H.-C. zur Loe. *J. Solid State Chem.*, **139**, 416 (1998)
52. R.C.Layland, S.L.Kirkland, H.-C. zur Loe. *J. Solid State Chem.*, **139**, 79 (1998)
53. B.A.Reisner, A.M.Stacy. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9682 (1998)
54. C.Dussarrat, J.Fompeyrine, J.Darriet. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **32**, 3 (1995)
55. J.B.Claridge, H.-C. zur Loe. *Chem. Mater.*, **10**, 2320 (1998)
56. H.-C. zur Loe, K.E.Stitzer, M.D.Smith. *Inorg. Chem.*, **40**, 5152 (2001)
57. K.E.Stitzer, M.D.Smith, J.Darriet, H.-C. zur Loe. *Chem. Commun.*, (17), 1680 (2001)
58. K.E.Stitzer, A.El Abed, J.Darriet, H.-C. zur Loe. *J. Solid State Chem.*, **177**, 1405 (2004)
59. T.Shishido, K.Ukei, T.Fukuda. *J. Alloys Compd.*, **237**, 89 (1996)
60. H.Fjellvåg, E.Gulbrandsen, S.Aasland, A.Olsen, B.C.Hauback. *J. Solid State Chem.*, **124**, 190 (1996)
61. F.Abraham, S.Minaud, C.Renard. *J. Mater. Chem.*, **4**, 1763 (1994)
62. M.Huve, C.Renard, F.Abraham, G.Van Tendeloo, S.Amelinckx. *J. Solid State Chem.*, **135**, 1 (1998)
63. J.A.Campá, E.Gutiérrez-Puebla, M.A.Monge, I.Rasines, C.Ruiz-Valero. *J. Solid State Chem.*, **108**, 230 (1994)
64. W.T.A.Harrison, S.L.Hegwood, A.J.Jacobson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1953 (1995)
65. Г.В.Базуев, В.Г.Зубков, В.Н.Красильников, К.Н.Михалев, Т.И.Арбузова. *Докл. АН*, **363**, 634 (1998)
66. E.J.Cussen, J.F.Vente, P.D.Battle. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3958 (1999)
67. S.Kawasaki, M.Takano, T.Inami. *J. Solid State Chem.*, **145**, 302 (1999)
68. G.V.Bazuev, V.G.Zubkov, I.F.Berger. In *Solid State Chemistry 2000. (Book of Abstracts)*. Prague, 2000. P. 22
69. G.V.Bazuev, V.G.Zubkov, I.F.Berger, T.I.Arbutova. *Solid State Sci.*, **1**, 365 (1999)
70. Г.В.Базуев, В.Г.Зубков, И.Ф.Бергер, Т.И.Арбузова. *Журн. неорг. химии*, **45**, 1204 (2000)
71. V.G.Zubkov, G.V.Bazuev, A.P.Tyutyunnik, I.F.Berger. *J. Solid State Chem.*, **160**, 293 (2001)
72. В.Г.Зубков, А.П.Тютюнник, И.Ф.Бергер, Г.В.Базуев. *Докл. АН*, **376**, 347 (2001)
73. M.D.Smith, H.-C. zur Loe. *Chem. Mater.*, **12**, 2404 (2000)
74. M.James, J.P.Attfield. *Chem. – Eur. J.*, **2**, 737 (1996)
75. M.D.Smith, J.K.Stalick, H.-C. zur Loe. *Chem. Mater.*, **11**, 2984 (1999)
76. G.Wehrum, R.Hoppe. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **617**, 45 (1992)
77. P.D.Battle, S.J.Hartwell, C.A.Moore. *Inorg. Chem.*, **40**, 1716 (2001)
78. V.A.Carlson, A.M.Stacy. *J. Solid State Chem.*, **96**, 332 (1992)
79. E.Cuno, Hk.Müller-Buschbaum. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **572**, 175 (1989)
80. K.Boulahya, M.Parras, J.M.González-Calbet. *J. Solid State Chem.*, **145**, 116 (1999)
81. G.V.Bazuev, V.N.Krasil'nikov, D.G.Kellerman. *J. Alloys Compd.*, **352**, 190 (2003)
82. Г.В.Базуев, В.Г.Зубков, В.Н.Красильников. В кн. *Химия, технология и промышленная экология неорганических соединений. Выпуск 4. (Сборник научных трудов)*. Пермь, 2001. С. 120
83. A.El Abed, E.Gaudin, J.Darriet. *Acta Crystallogr., Sect. C.*, **58**, 138 (2002)
84. Г.В.Базуев, Д.Г.Келлерман. *Журн. неорг. химии*, **47**, 1772 (2002)
85. A.El Abed, E.Gaudin, S.Lemaux, J.Darriet. *Solid State Sci.*, **3**, 887 (2001)
86. A.El Abed, E.Gaudin, J.Darriet, M.-H.Whangbo. *J. Solid State Chem.*, **163**, 513 (2002)
87. М.А.Мелкозерова, Г.В.Базуев. *Журн. неорг. химии*, **49**, 1925 (2004)
88. K.Boulahya, M.Parras, J.M.González-Calbet, J.L.Martinez. *Chem. Mater.*, **15**, 3537 (2003)
89. Г.В.Базуев, Н.А.Зайцева, В.Н.Красильников, Д.Г.Келлерман. *Журн. неорг. химии*, **48**, 219 (2003)
90. M.Hernando, K.Boulahya, M.Parras, J.M.González-Calbet. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3190 (2002)
91. P.D.Battle, J.C.Burley, E.J.Cussen, J.Darriet, F.Weill. *J. Mater. Chem.*, **9**, 479 (1999)
92. M.Hernando, K.Boulahya, M.Parras, J.M.González-Calbet, U.Amador. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2419 (2003)

93. G.V.Bazuev, N.A.Zaitseva, D.G.Kellerman. *Solid State Sci.*, **5**, 1465 (2003)
94. K.Boulahya, M.Parras, J.M.González-Calbet. *J. Solid State Chem.*, **142**, 419 (1999)
95. Г.В.Базуев, Н.А.Зайцева, Д.Г.Келлерман. *Журн. неорг. химии*, **49**, 361 (2004)
96. Г.В.Базуев, Н.А.Зайцева, В.Н.Красильников. *Журн. неорг. химии*, **47**, 1418 (2002)
97. K.Boulahya, M.Parras, J.M.González-Calbet, J.L.Martinez. *Chem. Mater.*, **16**, 5408 (2004)
98. N.A.Jordan, P.D.Battle, S.van Smaalen, M.Wunschel. *Chem. Mater.*, **15**, 4262 (2003)
99. A.El Abed, S.E.Elgebbaj, M.Zakhour, M.Champeaux, J.M.Perez-Mato, J.Darriet. *J. Solid State Chem.*, **161**, 300 (2001)
100. J.Darriet, L.Elcoro, A.El Abed, E.Gaurdin, J.M.Perez-Mato. *Chem. Mater.*, **14**, 3349 (2002)
101. O.Gourdon, V.Petricek, M.Dusek, P.Bezdicka, S.Durovic, D.Gyepesova, M.Evain. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **55**, 841 (1999)
102. A.S.Aldridge, P.D.Battle, J.S.O.Evans, C.A.Moore, T.J.Prior, P.J.Wiseman. *Inorg. Chem.*, **44**, 197 (2005)
103. E.Quarez, P.Roussel, O.Perez, H.Leligny, A.Bendraoua, O.Mentre. *Solid State Sci.*, **6**, 931 (2004)
104. Н.А.Зайцева, В.Н.Красильников, Г.В.Базуев, Г.Ш.Шехтман, Т.И.Чупахина. *Изв. АН. Сер. физ.*, **68**, 731 (2004)
105. M.Strunk, Hk.Müller-Buschbaum. *J. Alloys Compd.*, **209**, 189 (1994)
106. R.Kriegel, A.Feltz, L.Walz, A.Simon, H.-J.Mattausch. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **617**, 99 (1992)
107. R.D.Shannon. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32**, 751 (1976)
108. Y.Bréard, C.Michel, A.Maignan, B.Raveau. *Solid State Commun.*, **118**, 517 (2001)
109. G.M.Veith, I.D.Fawcett, M.Greenblatt, M.Croft, I.Nowik. *Int. J. Inorg. Mater.*, **2**, 513 (2000)
110. Т.И.Чупахина, Г.В.Базуев, Н.А.Зайцева. *Журн. неорг. химии*, **49**, 725 (2004)
111. H.Kageyama, K.Yoshimura, K.Kosuge, M.Azuma, M.Takano, H.Mitamura, T.Goto. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66**, 3996 (1997)
112. S.Majumdar, V.Hardy, M.R.Lees, D.M.Paul, H.Rousseliere, D.Grebille. *Phys. Rev. B*, **69**, 024405 (2004)
113. A.Niazi, E.V.Sampathkumaran, P.L.Paulose, D.Eckert, A.Handstein, K.-H.Müller. *Solid State Commun.*, **120**, 11 (2001)
114. A.Niazi, E.V.Sampathkumaran, P.L.Paulose, D.Eckert, A.Handstein, K.-H.Müller. *Phys. Rev. B*, **65**, 064418 (2002)
115. S.H.Iron, T.D.Sangrey, K.M.Beauchamp, M.D.Smith, H.-C. zur Loye. *Phys. Rev. B*, **61**, 11594 (2000)
116. S.Rayaprol, E.V.Sampathkumaran. *Phys. Rev. B*, **71**, 094403 (2005)
117. S.Rayaprol, K.Sengupta, E.V.Sampathkumaran. *Phys. Rev. B*, **67**, 180404 (R) (2003)
118. S.Niitaka, K.Yoshimura, K.Kosuge, M.Nishi, K.Kakurai. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 177202 (2002)
119. M.-H.Whangbo, D.Dai, H.-J.Koo, S.Jobic. *Solid State Commun.*, **125**, 413 (2003)
120. V.Hardy, M.R.Lees, A.Maignan, S.Hebert, D.Flahaut, C.Martin, D.M.Paul. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 5737 (2003)
121. S.Rayaprol, K.Sengupta, E.V.Sampathkumaran, Y.Matsushita. *J. Solid State Chem.*, **177**, 3270 (2004)
122. J.F.Vente, J.K.Lear, P.D.Battle. *J. Mater. Chem.*, **5**, 1785 (1995)
123. J.N.Mwamuka, W.R.Gemmill, K.E.Stitzer, M.D.Smith, H.-C. zur Loye. *J. Alloys Compd.*, **377**, 91 (2004)
124. S.Rayaprol, K.Sengupta, E.V.Sampathkumaran. *Solid State Commun.*, **128**, 79 (2003)
125. K.Sengupta, S.Rayaprol, K.K.Iyer, E.V.Sampathkumaran. *Phys. Rev. B*, **68**, 012411 (2003)
126. Е.В.Заболоцкая, Л.В.Золотухина, Н.А.Зайцева, Г.В.Базуев. *Журн. неорг. химии*, **48**, 1527 (2003)
127. Л.В.Золотухина, Е.В.Заболотская, Г.В.Базуев. *Журн. физ. химии*, **78**, 1895 (2004)

NEW CLASS OF COMPOUNDS WITH UNUSUAL MAGNETIC BEHAVIOUR: QUASI-ONE-DIMENSIONAL COMPLEX OXIDES OF THE $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ FAMILY

G.V.Bazuev

*Institute of Solid State Chemistry, Urals Branch of the Russian Academy of Sciences
91, Ul. Pervomayskaya, 620219 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7(343)374-4495*

The results of studies of the synthesis conditions, structure and magnetic properties of quasi-one-dimensional perovskite-like complex oxides of the $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ family ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$; $A' = \text{Cu, Ni, Co, Zn, Mg}$; B are platinum metals, Mn and other d- and p-elements) are generalised. It is shown that the low-dimensional structure of the compounds is determined by the presence of isolated chains consisting of octahedra with B-cations and trigonal prisms with A' -cations, which alternate in different ratios. The reasons for the formation of incommensurate compounds and the methods for refinement of their structures are considered. It is demonstrated that the presence of transition metals in $A_{3n+3m}A'_nB_{3m+n}O_{9m+6n}$ and their quasi-one-dimensional structure are responsible for the high anisotropy of magnetic properties, in particular, retention of the intrachain exchange interactions at relatively high temperatures and low temperatures of three-dimensional magnetic ordering.

Bibliography — 127 references.

Received 25th January 2006