

*На правах рукописи*



**Тябликов Олег Александрович**

**НОВЫЙ ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД АНИОН-ДЕФИЦИТНЫХ  
ПЕРОВСКИТОВ  $A_nB_nO_{3n-2}$  СО СТРУКТУРОЙ  
КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО СДВИГА**

**02.00.01 – неорганическая химия**

**02.00.21 – химия твёрдого тела**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации на соискание учёной степени**  
**кандидата химических наук**

**Москва – 2017**

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научные руководители:

**Антипов Евгений Викторович**

доктор химических наук, профессор,  
член-корреспондент РАН

**Абакумов Артём Михайлович**

кандидат химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

**Хайкина Елена Григорьевна**

доктор химических наук, профессор  
Байкальский институт  
природопользования СО РАН

**Болотина Надежда Борисовна**

доктор физ.-мат. наук, в.н.с.  
Институт кристаллографии  
имени А.В. Шубникова РАН

Ведущая организация:

Институт неорганической химии  
имени А.В. Николаева СО РАН

Защита состоится 21 июня 2017 г. в 16:30 в аудитории 308 кафедры химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова на заседании диссертационного совета Д 501.001.51 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 11, МГУ, Химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова. Автореферат размещён на сайте ВАК.

Автореферат разослан «28» апреля 2017 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета Д 501.001.51

кандидат химических наук

Хасанова Нелли Ракиповна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Получение новых материалов с заданными свойствами является одним из важнейших направлений научных исследований в настоящее время. Оксидные соединения со структурой перовскита хорошо зарекомендовали себя в современной технике. Среди перовскитных соединений встречаются материалы, обладающие самыми разнообразными свойствами: фотокаталитическими, диэлектрическими, различными магнитными, люминесцентными свойствами, ионной проводимостью и различными комбинациями этих свойств, что определяет их широкое применение в современных технологиях. Такое разнообразие свойств перовскитных соединений обусловлено большой гибкостью перовскитной структуры по отношению к различным модификациям структуры и состава. К настоящему времени соединения со структурой стехиометрического перовскита  $ABO_3$  изучены очень подробно, однако, создание материалов зачастую требует получения соединений с составом и структурой отличными от идеального перовскита. Модификация структуры перовскита возможна несколькими способами: например, путём формирования различных типов катионных/анионных вакансий с последующим их упорядочением и образованием слоистых структур; образованием структур срастания с различными структурными блоками, изменением состава. Такие преобразования структуры перовскита значительно расширяют границы поиска новых соединений с определёнными функциональными свойствами. Таким образом, расширение указанных подходов и возможностей модификации структуры перовскита является актуальной научной задачей в настоящее время.

**Целью данной работы** являлся синтез новых анион-дефицитных перовскитоподобных соединений со структурой кристаллографического сдвига (КС), определение кристаллической структуры, структурных превращений и физико-химических свойств полученных соединений.

**Научная новизна работы.** В данной работе описывается открытие нового гомологического ряда  $A_nB_nO_{3n-2}$  ( $A = Pb, Ba, Bi$ ;  $B = Fe, Co, Mn, Sc, Ti, Sn$ ;  $n \geq 4$ ). Синтезировано 7 новых соединений, для 6 из них установлена кристаллическая структура, для одного предложена структурная модель. Показано, что данные соединения являются членами нового гомологического ряда анион-дефицитных перовскитов  $A_nB_nO_{3n-2}$ , структуры которых представляют собой чередование перовскитных блоков, разделённых между собой анион-дефицитными интерфейсами, образованными плоскостями КС. Сформулированы основные закономерности образования соединений данного гомологического ряда.

**Практическая значимость работы.** Полученные в ходе данной работы результаты позволяют прогнозировать симметрию и структуру соединений гомологического ряда  $A_nB_nO_{3n-2}$ . Сформулированные закономерности образования, определяющие структуру соединений ряда, могут быть использованы для дизайна новых структур КС. Полученные результаты могут быть включены в курсы лекций и учебные пособия по неорганической химии и кристаллохимии.

Результаты определения кристаллических структур шести соединений и их порошковые рентгенограммы были включены в международные базы дифракционных (ICDD) и структурных (ICSD) данных в качестве справочного материала.

**Личный вклад автора.** В диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном участии. Синтетическая часть работы, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ и полная расшифровка структур выполнены непосредственно автором. Часть экспериментов, связанных с использованием электронной микроскопии также выполнены автором или сотрудниками лаборатории ЕМАТ (Бельгия). Мессбауэровские эксперименты выполнялись сотрудниками Химического факультета МГУ

имени М.В. Ломоносова, обработка результатов и анализ полученных данных осуществлены автором.

**Апробация работы и публикации.** Результаты работы представлены на конференциях:

- 1) XXII International Congress and General Assembly of International Union of Crystallography «IUCr 2011» (Madrid, 2011);
- 2) I и II Байкальские материаловедческие форумы (Улан-Удэ, 2012, 2015 гг.);
- 3) 14th European Conference on Solid State Chemistry (ECSSC XIV) (Bordeaux, 2013);
- 4) VII и VIII Национальные кристаллохимические конференции (Суздаль, 2013, 2016 гг.).

Результаты диссертации опубликованы в 4-х статьях в международных рецензируемых журналах, а также в тезисах докладов 4-х международных и 2-х национальных конференций.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов, обсуждения результатов, выводов, списка литературы (150 наименований) и приложения. Работа изложена на 140 страницах печатного текста (10 страниц приложения) и содержит 81 рисунок (8 рисунков в приложении) и 36 таблиц (6 таблиц в приложении).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Во **введении** кратко обоснована актуальность выбранной темы работы.

2. **Обзор литературы** состоит из четырёх частей. В первой части рассматриваются основные особенности структуры перовскита. Во второй – примеры анион-дефицитных перовскитов и способы упорядочения анионных

вакансий. Отдельно рассматривается образование плоскостей кристаллографического сдвига (КС) как способ реализации анионного дефицита. Третья часть обзора посвящена описанию структур когерентного срастания блоков со структурой перовскита с другими структурными блоками. В четвёртой части описываются известные примеры анион-дефицитных перовскитов со структурами КС. В заключении приведены выводы, сделанные на основании обзора литературы, обоснован выбор объектов исследования, сформулированы основные цели работы.

### **3. Экспериментальная часть**

#### **3.1. Методы синтеза**

##### **3.1.1. Керамический метод синтеза**

Стехиометрические количества исходных веществ взвешивались на аналитических весах Sartorius Research в расчёте на 0.5 г или 8-10 г (для нейтронной дифракции) конечного вещества, перетирались в агатовой ступке под ацетоном, прессовались в таблетки (5-20 мм в диаметре, давление 50-100 атм) и отжигались. Отжиги проводились в алундовых тиглях в несколько стадий в печах Nabertherm при температурах 800°C – 1020°C в течение 5 – 50 ч на воздухе или в токе аргона (вч) с промежуточными перетираниями для повышения гомогенности реакционной смеси.

Для La-содержащих образцов проводился предварительный отжиг  $\text{La}_2\text{O}_3$  при 1000°C в течение 10 ч.

Для мессбауэровской спектроскопии готовились образцы, обогащенные изотопом  $^{57}\text{Fe}$ . Металлическое железо растворяли в избытке концентрированной  $\text{HNO}_3$  (чда) и осаждали  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  добавлением избытка концентрированного раствора аммиака. Затем полученный гидрат оксида отжигали на воздухе, фазовый состав контролировался рентгенографически.

### 3.1.2. Цитратный метод синтеза

Цитратный метод синтеза использовался для получения соединения  $Pb_3Ba_2Fe_2Sc_2TiO_{13}$ . Стехиометрические количества нитратов  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Ba(NO_3)_2$  (получены растворением  $PbO$  и  $BaCO_3$  в  $HNO_3$  (чда)),  $Sc(NO_3)_3 \cdot 4.15H_2O$  и  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9.15H_2O$  были растворены в минимальном количестве воды. Растворимая соль титана была получена растворением металлического титана в перекиси водорода ( $H_2O_2$  30%) в присутствии раствора аммиака ( $NH_3 \cdot H_2O$  25%) и пятикратного избытка лимонной кислоты ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) в качестве комплексообразователя с образованием цитратопероксотитаната аммония  $(NH_4)_8[Ti_4(C_6H_4O_7)_4(O_2)_4] \cdot 8H_2O$  [1,2]. Стехиометрическое количество раствора данного комплекса было добавлено к исходной смеси. Полученный раствор, содержащий катионы  $Pb$ ,  $Ba$ ,  $Fe$ ,  $Sc$ ,  $Ti$  в молярном соотношении 3:2:2:2:1, соответственно, был добавлен к расплаву лимонной кислоты, взятой в двадцатикратном молярном избытке. Смесь упаривалась до образования карамелеобразной массы, которая впоследствии отжигалась при температуре  $850^\circ C$  в течение 12 ч с образованием светло-коричневого порошка. Данный порошок прессовался в таблетки и отжигался при температурах  $950-970^\circ C$  на воздухе с промежуточными перетирами.

## 3.2. Методы исследования

### 3.2.1. Порошковая рентгеновская дифракция

Данные рентгеновской порошковой дифракции были получены с использованием камеры Гинье IMAGE FOIL G670 «Huber» (излучение  $CuK_{\alpha 1}$ , монохроматор –  $Ge(111)$ , съёмка на пропускание, детектор ImagePlate) и порошкового дифрактометра STOE STADIP (излучение  $CoK_{\alpha 1}$ , монохроматор –  $Ge(111)$ , съёмка на пропускание, позиционно-чувствительный детектор). Образец перетирали в агатовой ступке и наносили на рентгеноаморфную лавсановую пленку с использованием рентгеноаморфного клея. Для профильного анализа рентгенограмм, индицирования и уточнения параметров элементарных ячеек использовались пакеты программ

HuberG670, WinXPow [3]. Для проведения рентгенофазового (РФА) анализа образцов использовали базу данных ICDD PC-PDF2 [4].

Данные высокотемпературной рентгеновской дифракции были получены с использованием порошкового дифрактометра Bruker D8-Advance (излучение  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ , монохроматор Ge(111), съёмка на пропускание, Lynxeye PSD), оборудованного высокотемпературной камерой XRK-900 (Anton Paar).

Данные рентгеновской синхротронной дифракции для уточнения кристаллических структур соединений получены на ID31 линии Европейского Центра Синхротронного Излучения (ESRF – European Synchrotron Radiation Facility), Гренобль, Франция. Синхротронный эксперимент проводился с постоянной длиной волны и восемью сцинтилляционными детекторами с установленными перед каждым из них кремниевыми анализаторами Si(111) в угловом диапазоне  $1 - 40^\circ 2\theta$ . Порошки образцов помещались в тонкостенные боросиликатные капилляры, которые вращались в течение эксперимента. Температура образцов контролировалась с помощью обдува горячим воздухом.

### **3.2.2. Порошковая нейтронная дифракция**

Данные нейтронной порошковой дифракции получены с использованием порошкового дифрактометра высокого разрешения на тепловых нейтронах (HRPT – high resolution powder diffractometer). Для нагрева до 550K использовалась излучательная печь. Все измерения проводились на источнике нейтронов SINQ (Swiss Spallation Neutron Source) на базе Института Пауля Шерера (PSI – Paul Sherrer Institut), Швейцария.

### **3.2.3. Уточнение кристаллических структур**

Полнопрофильное уточнение методом Ритвельда проводилось с использованием программы JANA2006 [5].

### **3.2.4. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА)**

Для количественного определения катионов в образцах использовался метод ЛРСА (локальный рентгеноспектральный метод анализа) с



применением сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6490LV (ускоряющее напряжение 30 кВ) и сканирующего электронного микроскопа JEOL 5510 (ускоряющее напряжение 30 кВ), оборудованных приставками «INCA» (Oxford Instruments). Образцы помещались на проводящую углеродную ленту, приклеенную на алюминиевый или медный держатели.

### **3.2.5. Электронная дифракция (ЭД), изображения электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМВР), HAADF-STEM, STEM-EELS**

Изображения ЭД получены с использованием просвечивающего электронного микроскопа Philips CM20 (ускоряющее напряжение 200 кВ) и электронного микроскопа FEI Technai G<sup>2</sup>, изображения HAADF-STEM (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, темнопольная микроскопия в неупруго рассеянных электронах в сканирующем режиме) с помощью электронного микроскопа FEI Technai G<sup>2</sup> (ускоряющее напряжение 200 кВ). Изображения ЭМВР получены на микроскопе JEOL4000 (ускоряющее напряжение 400 кВ). Данные STEM-EELS (scanning transmission electron microscopy with electron energy-loss spectroscopy, просвечивающая электронная микроскопия в сканирующем режиме с использованием спектроскопии энергетических потерь электронов) получены с применением микроскопа FEI Titan 80-300 (ускоряющее напряжение 120 кВ). Для записи данных использовался зондовый пучок размером около 1Å. Получение изображений происходило в режиме визуализации спектра, то есть образец сканировался электронным зондом и спектры EELS регистрировались в каждой точке вместе с сигналом HAADF-STEM.

### **3.2.6. Мессбауэровская спектроскопия**

Мессбауэровские эксперименты выполнены на спектрометре электродинамического типа с постоянным ускорением. В качестве источника использовался <sup>57</sup>Co в матрице родия (<sup>57</sup>Co/Rh). Калибровка диапазона скоростей и нулевого значения проводилась по мессбауэровским спектрам

$\alpha$ -Fe при комнатной температуре. Спектры обрабатывались с помощью программы UnivemMS [6]. Измерения проводились на кафедре радиохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

### 3.2.7. Метод валентности связи

Оценка валентности различных В-катионов проводилась по методу валентных усилий. Расчёт валентности связи проводился по формуле  $s = \exp\left(\frac{R_0 - R}{B}\right)$ , где  $B = 0.37$  – эмпирически определённая константа,  $R_0$  – константа, определённая для каждой пары катион-анион при комнатной температуре,  $R$  – длина связи, [Å] [7]. Для расчётов при температурах выше комнатной вводилась поправка на коэффициент  $R_0$ : согласно [7] температурная зависимость  $R_0(T) = R_0 + \frac{dR}{dT} \Delta T$ , где  $\Delta T$  – разность между температурой эксперимента и комнатной температурой, коэффициент  $\frac{dR}{dT}$  определялся из зависимости, приведенной в [7] и составил  $4.5 \cdot 10^{-5} \text{ \AA} \cdot \text{K}^{-1}$  для катионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

### 3.2.8. Магнитные измерения

Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости проводились с помощью магнетометра Quantum Design MPMS SQUID и вибрационного магнетометра VSM Quantum Design PPMS при различных температурах и полях до 5Т. Эксперименты при повышенных температурах проводились с использованием вакуумированной печи. Указанные исследования выполнены в Национальном институте химической физики и биофизики, Таллин, Эстония.

## 4. Результаты

### 4.1. Синтез и исследование соединений с общей формулой $A_n B_n O_{3n-2}$ ( $n = 4$ )

Для синтеза соединений с общей формулой  $A_n B_n O_{3n-2}$  с  $n = 4$  были выбраны составы с разными В-катионами, которые по своим кристаллохимическим характеристикам предположительно могут упорядоченно занимать различные позиции в структуре (пяти- и

шести координационные, соответственно):  $\text{PbBaBV}'\text{O}_5$  ( $\text{B}, \text{B}' = \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Sc}, \text{Co}$ ). Однако РФА для полученных образцов показал, что однофазные образцы получаются только в случае соединения  $\text{PbBaFeCoO}_5$ .

Соединение  $\text{PbBaFeCoO}_5$ , по данным рентгеновской порошковой дифракции, изоструктурно описанному в литературе  $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$  [8] (Табл. 1). Однако, на изображениях ЭД наблюдается наличие рефлексов, запрещённых в пространственной группе  $Pnma$  ( $hk0: h = 2n$ , Рис. 1). Следует отметить, что высокотемпературная модификация соединения  $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$  характеризуется пространственной группой  $Imma$ , которая при охлаждении до комнатной температуры трансформируется в  $Pnma$  за счёт послойного чередования разноориентированных цепочек [8] (Рис. 2). Если же упорядочения не происходит, а образуется структура, в которой вдоль оси  $c$  чередуются слои с цепочками с одинаковой ориентацией, то  $I$ -центрировка при переходе от высоких температур к низким будет сохраняться. Соединение при этом будет иметь симметрию  $I2/m$ .

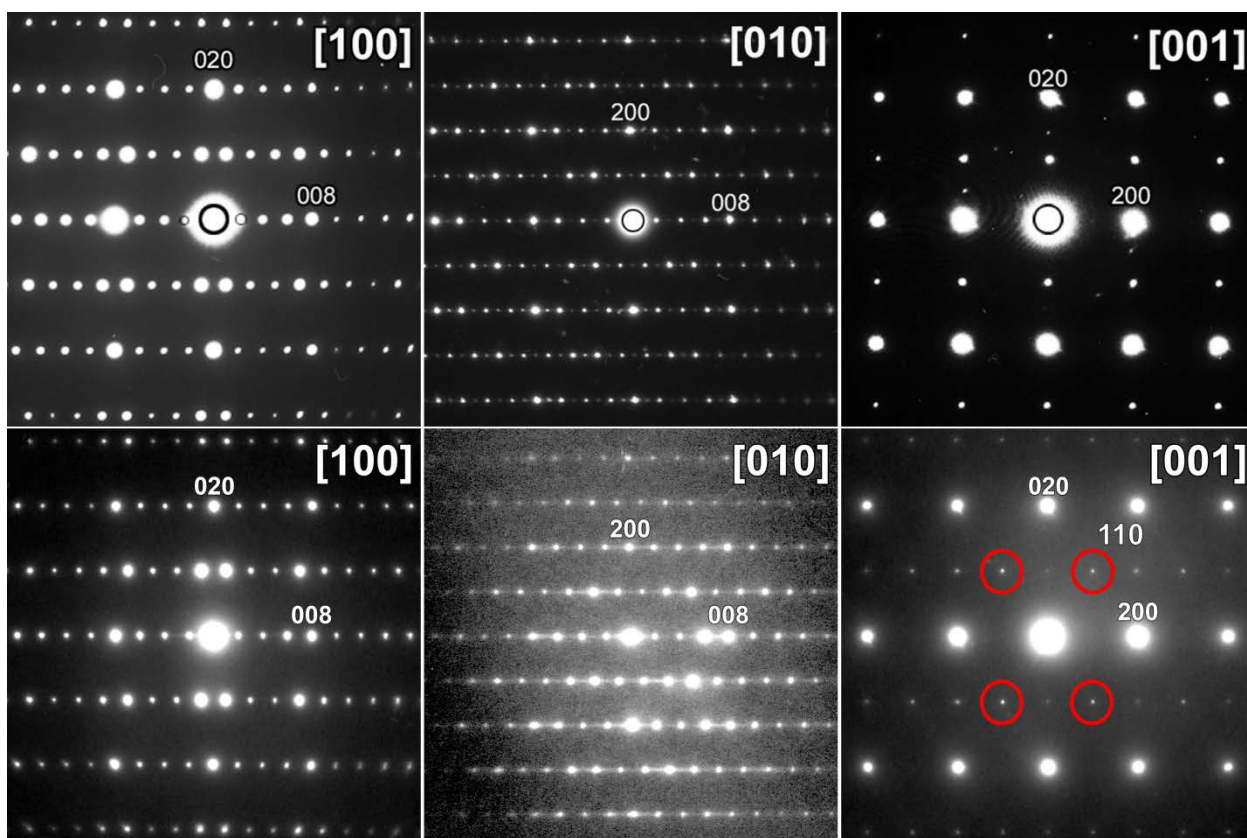


Рис. 1. Изображения ЭД с трёх основных зон для  $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$  [8] (сверху) и  $\text{PbBaFeCoO}_5$  (снизу). Рефлексы, относящиеся к  $I$ -центрированной ячейке показаны красным.

**Табл. 1.** Параметры элементарных ячеек  $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$  и  $\text{PbBaFeCoO}_5$ .

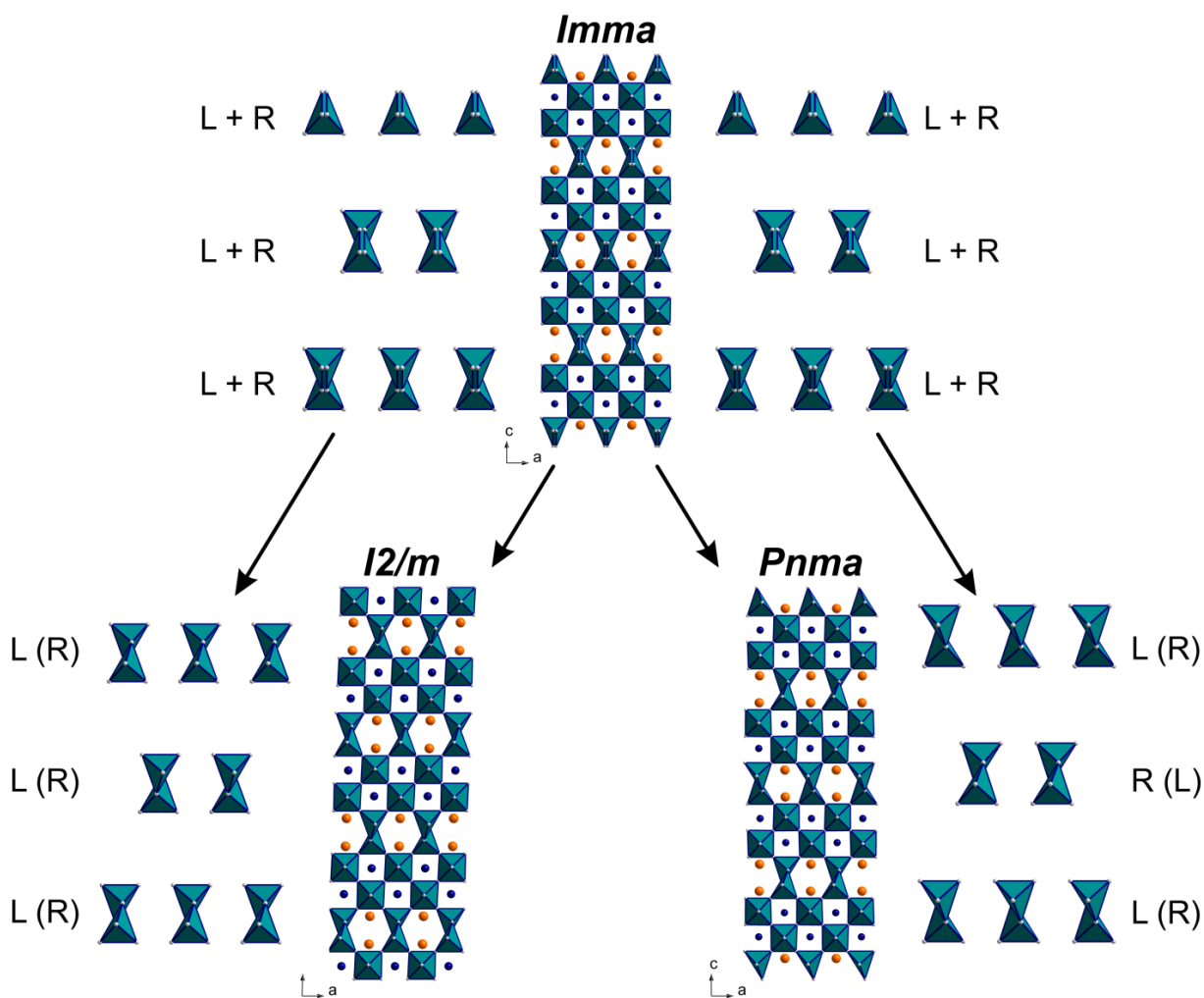
Состав	$\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$	$\text{PbBaFeCoO}_5$
a, Å	5.7689(3)	5.75949(5)
b, Å	3.9944(2)	4.00929(4)
c, Å	21.160(1)	20.9721(2)
V, Å <sup>3</sup>	487.60(7)	484.27(1)

При понижении температуры возможны два различных варианта понижения симметрии (**Рис. 2**):

- 1)  $Im\bar{3}m \rightarrow Pn\bar{3}m$ , при этом цепочки пирамид послойно упорядочиваются в структуре вдоль направления  $c$ , то есть наблюдается чередование L и R цепочек;
- 2)  $Im\bar{3}m \rightarrow I2/m$ , в случае моноклинного искажения наблюдается упорядочение цепочек в анион-дефицитном интерфейсе по типу -L-L-L- или -R-R-R-.

Поскольку, с точки зрения исходного разупорядочения, обе ориентации (L-, R-) являются равновероятными, то возникает доменная структура с локальным упорядочением цепочек по типу -L-L-L- или -R-R-R- (приведены на **Рис. 2**) и упорядочением типа (-L-R-) на границе домена.

Для низкотемпературной модификации  $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$  чередование цепочек соответствует (-L-R-L-R-), в то время как в случае  $\text{PbBaFeCoO}_5$  реализуются оба варианта чередования с образованием доменной структуры с доменами двух типов, характеризующихся разными типами чередования цепочек пирамид. То есть, изображения ЭД представляют собой суперпозицию двух дифракционных картин (моноклинной  $I$ -центрированной с малым углом моноклинности ( $\beta \approx 90^\circ$ ) и примитивной ромбической). На изображении ЭД  $\text{PbBaFeCoO}_5$  для зоны  $[010]$  (**Рис. 1**) вдоль направления  $c^*$  видна диффузная интенсивность вместо ярких рефлексов, что подтверждает



**Рис. 2.** Схема трансформации структуры и изменения ориентации цепочек тригональных бипирамид при понижении симметрии структуры от ромбической *Imma* до моноклинной *I2/m* и ромбической *Pnma*.

предположение о доменной структуре данного соединения.

#### 4.2. Синтез и исследование соединений с общей формулой $A_nB_nO_{3n-2}$ ( $n = 5$ )

Новые члены гомологического ряда  $A_nB_nO_{3n-2}$  с  $n = 5$  представлены в **Табл. 2**. Их кристаллические структуры были определены по данным порошковой нейтронной и синхротронной дифракций при различных температурах и с использованием данных ЛРСА, ЭД, HAADF-STEM, ЭМВР, STEM-EELS.

**Табл. 2.** Составы, ионные радиусы специфических В-катионов, средние ионные радиусы В-катионов, параметры и объём элементарных ячеек для соединений  $A_nB_nO_{3n-2}$  ( $n = 5$ ).

Состав	$I_R$ (КЧ = 6),	$\langle I_R \rangle$ ,	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
--------	-----------------	-------------------------	---------------	---------------	---------------	-----------------

	Å	Å				
$\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$	$\text{Ti}^{4+}$ , 0.605	0.637	5.7325(3)	3.9812(5)	26.807(1)	611.8(1)
$\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$	$\text{Fe}^{3+}$ , 0.645	0.645	5.7549(1)	3.9609(4)	27.018(1)	615.9(1)
$\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$	$\text{Sc}^{3+}$ , 0.730	0.662	5.7902(1)	4.0003(4)	27.122(1)	628.2(1)
$\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$	$\text{Ti}^{4+}$ , 0.605 $\text{Sc}^{3+}$ , 0.730	0.671	5.8274(2)	4.0663(6)	27.123(1)	642.7(1)

Все приведённые соединения изоструктурны. Изображения ЭД и HAADF-STEM для них выглядят типично (Рис. 3, 4). Их структуры представляют собой чередование перовскитных блоков вдоль направления [001], разделённых между собой анион-дефицитными интерфейсами, образованными плоскостями КС. Октаэдры, соединённые между собой через вершины, образуют квазидвумерный перовскитный блок толщиной в три октаэдрических слоя, «разрезанный» вдоль направления  $(\bar{1}01)_p$  (Рис. 5). Вследствие образования плоскостей КС в структурах  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$  рамках анион-

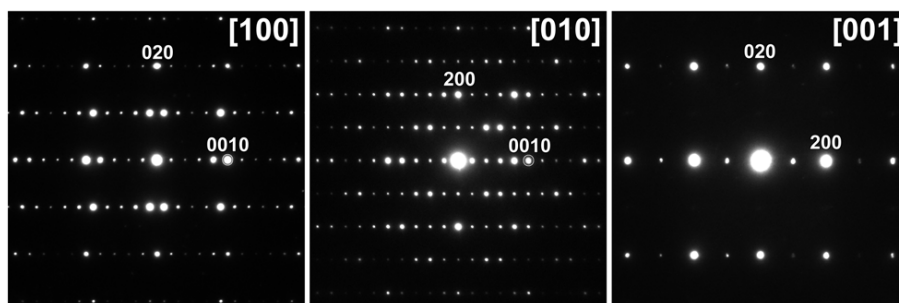


Рис. 3. Изображения ЭД для  $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$ .

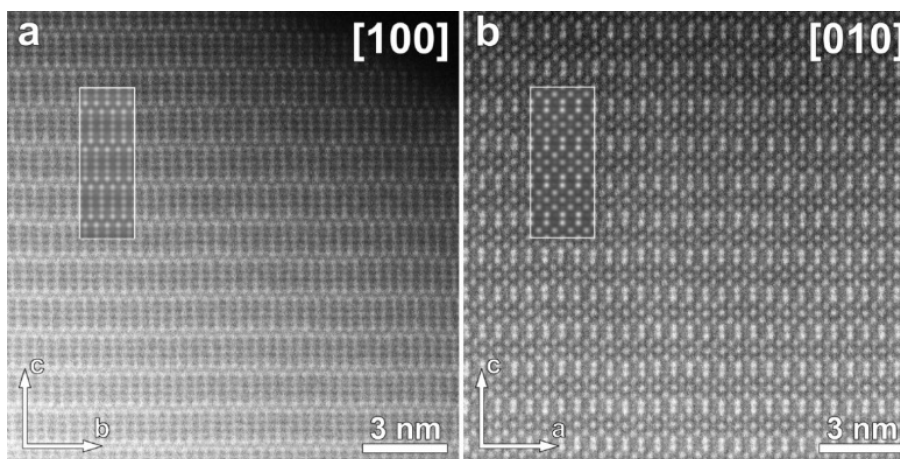
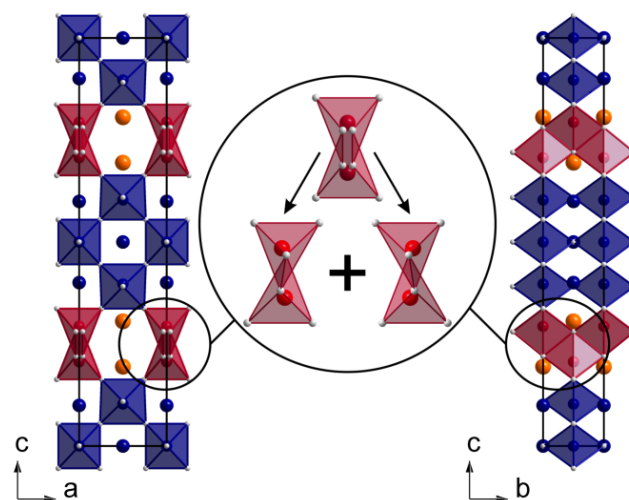


Рис. 4. Изображения HAADF-STEM для  $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$  для зон [100] (a) и [010] (b). Прямоугольниками приведены симуляции изображений ( $t = 65\text{Å}$  (a),  $t = 9\text{Å}$  (b)).

дефицитного интерфейса  
 понижено координационное  
 число В-катионов (не 6, а 5,  
 координационный полиэдр –  
 искажённая тригональная  
 бипирамида) и изменён тип  
 сочетания координационных  
 полиэдров: вместо общих вершин  
 – общие рёбра. Тригональные  
 бипирамиды  $\text{VO}_5$  образуют  
 цепочки вдоль оси  $b$



**Рис. 5.** Структура соединений  $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{13}$   
 (А-катионы  $\bullet$  = Pb, Bi;  $\bullet$  = Pb, Bi, Ba).

кристаллической решётки. Эти цепочки представлены в двух конфигурациях, связанными между собой зеркальной симметрией (L – «левые», R – «правые»).

Для всех соединений с  $n = 5$ , приведённых в Табл. 2, наблюдается структурный переход между двумя модификациями: высокотемпературной ромбической (пространственная группа  $Ammm$ ) и низкотемпературной моноклинной ( $A2/m$ ). Данный переход является следствием упорядочения цепочек одного типа (L или R). Высокотемпературная модификация характеризуется разупорядочением цепочек L- и R-типа, в то время для низкотемпературной модификации наблюдается упорядочение цепочек только по одному типу (только L или только R).

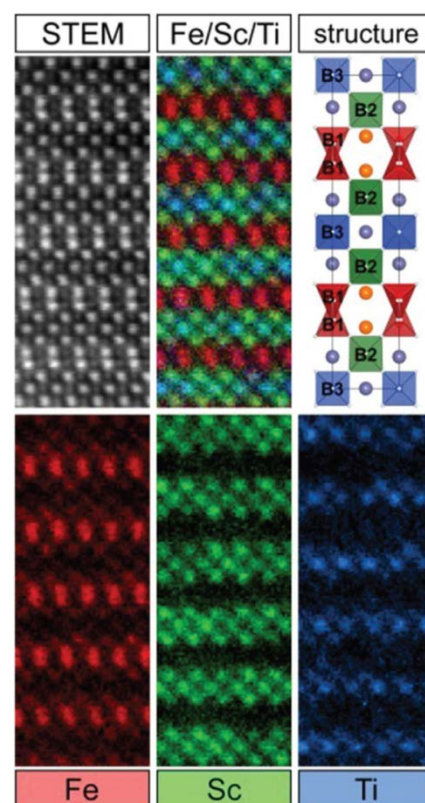
По данным мессбауэровской спектроскопии, в структуре указанных соединений присутствуют катионы  $\text{Fe}^{3+}$  только в степени окисления +3 ( $\delta = 0.26 \div 0.34 \text{ мм/с}$ , при комнатной температуре) в двух различных кристаллографических позициях с КЧ = 5 ( $\Delta E_Q = -0.6 \div -0.7 \text{ мм/с}$ ,  $H = 45 \div 50 \text{ Т}$ ) и КЧ = 6 ( $\Delta E_Q = 0.3 \div 0.4 \text{ мм/с}$ ,  $H = 51 \div 55 \text{ Т}$ ). При этом анализ значений квадрупольного расщепления показал, что координационным полиэдром для позиции с КЧ = 5 является искажённая тригональная бипирамида. Соотношение площадей мессбауровских подспектров, соответствующих



позициям железа в тригональных бипирамидах и октаэдрах, соответственно, составило для соединения  $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$  2:3, для  $\text{Pb}_{2.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Fe}_4\text{TiO}_{13}$ ,  $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$  – 1:1 (т.е. катионы  $\text{Sc}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  занимают исключительно октаэдрические позиции). В спектре  $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$  наблюдалась основная компонента, соответствующая железу в пятикоординированном состоянии, и незначительная компонента (~9%), отвечающая железу в октаэдрической координации. Это хорошо согласуется с результатами структурного уточнения и данными HAADF-STEM и STEM-EELS, согласно которым в анион-дефицитном интерфейсе присутствует незначительное количество катионов  $\text{Ti}^{4+}$ , а небольшая часть катионов  $\text{Fe}^{3+}$  находится в перовскитном блоке структуры (Рис. 6).

#### 4.3. Синтез и исследование соединений с общей формулой $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$ ( $n = 6$ )

В процессе поиска соединений с  $n = 6$  были синтезированы соединения состава  $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$  и  $\text{Pb}_{3.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Fe}_{4.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_{16}$ , параметры элементарных ячеек приведены в Табл. 2. Структура данных соединений подобна структуре соединений с  $n = 5$ . Отличие заключается в толщине перовскитных блоков между интерфейсами со структурой КС, не три, а четыре. Другими словами, данные соединения получают «внедрением» в структуру  $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$  [8] не одного октаэдрического слоя состава  $\text{BiFeO}_3$  или  $\text{PbTiO}_3$ , а двух.



**Рис. 6.** Для  $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$  (Верхний ряд, слева направо) изображение HAADF-STEM с зоны [010], карта распределения элементов, полученная с использованием STEM-EELS, элементарная ячейка, полученная в ходе уточнения структуры. Индивидуальные карты распределения катионов Fe, Sc и Ti представлены снизу.



**Табл. 3.** Составы, параметры и объём элементарных ячеек соединений  $A_nB_nO_{3n-2}$  ( $n = 6$ ).

Состав	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
Pb <sub>1.5</sub> Ba <sub>2.5</sub> Bi <sub>2</sub> Fe <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	5.8036(1)	3.9905(4)	33.1391(8)	767.5(1)
Pb <sub>3.8</sub> Bi <sub>0.2</sub> Ba <sub>2</sub> Fe <sub>4.2</sub> Ti <sub>1.8</sub> O <sub>16</sub>	5.7499(2)	3.9707(3)	32.5245(6)	742.6(1)

Данные соединения также характеризуются структурным переходом между высокотемпературной и низкотемпературной модификациями. Отличие от соединений ряда с  $n = 5$  заключается в том, что при понижении температуры моноклинные домены с одинаково ориентированными цепочками не образуются, а наблюдается послойное упорядочение разноориентированных цепочек. При этом сохраняется ромбическая симметрия, а пространственная группа *Imma* преобразуется в *Rnma*. Данное поведение при понижении температуры аналогично поведению члену ряда с  $n = 4$  Pb<sub>1.08</sub>Ba<sub>0.92</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [8].

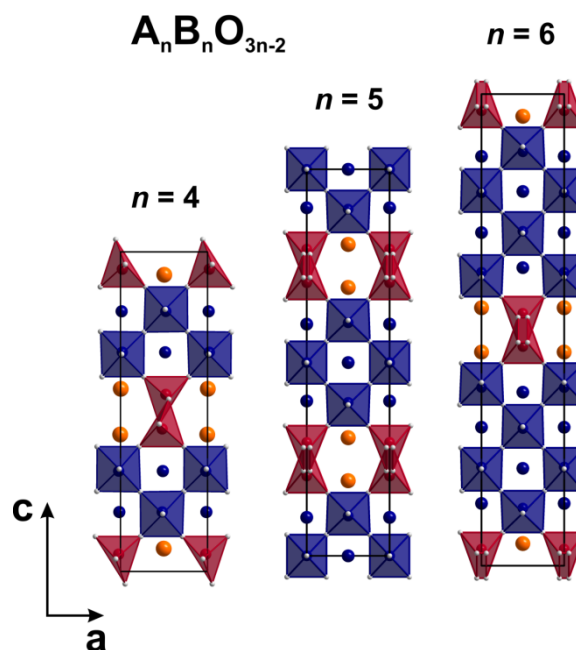
Следует отметить, что, по данным ЭМБР и HAADF-STEM, во многих образцах соединений ряда  $A_nB_nO_{3n-2}$  наблюдались дефекты, строение и состав которых соответствовали гомологам с различными  $n \geq 4$  (вплоть до  $n = 10$ ). Это обусловлено локальным нарушением стехиометрии и свидетельствует о возможности формирования структур ряда  $A_nB_nO_{3n-2}$  с бóльшими значениями параметра  $n$ .

### **5. Обсуждение результатов**

Проведённые нами исследования свидетельствуют о том, что существует новый гомологический ряд с общей формулой  $A_nB_nO_{3n-2}$  ( $n = 4, 5, 6, \dots$ ), структура которого может быть представлена как чередование перовскитных модулей толщиной  $(n - 2)$  октаэдрических слоя, которые разделены между собой анион-дефицитными интерфейсами, образованными плоскостями КС  $\left( (\bar{1}01)_p \frac{1}{2} [110]_p \right)$ . Параметры элементарной ячейки для соединений данного ряда можно выразить через параметры элементарной ячейки структуры перовскита следующим образом:  $a \approx 5.7 \text{ \AA} \approx \sqrt{2}a_p, b \approx$

$4.0\text{\AA} \approx a_p, c \approx 9.7\text{\AA} + (n - 2)\sqrt{2}a_p$  ( $a_p$  – параметр перовскитной субъячейки,  $(n - 2)$  – число октаэдрических слоёв между соседними анион-дефицитными интерфейсами), а величина  $9.7\text{\AA}$  соответствует удвоенной толщине интерфейса со структурой КС. Общую формулу соединений данного ряда можно представить другим способом:  $A_{n+2}B_{n+2}O_{3n+4}$ , где  $n$  – количество октаэдрических слоёв между интерфейсами ( $n = 2, 3, 4, \dots$ ).  $A_2B_2O_4$  – состав анион-дефицитного интерфейса (остаётся практически неизменным для всех соединений ( $Pb_2Fe_2O_4$ )) и  $nABO_3$  – перовскитный фрагмент. Однако так как описываемые в данной работе соединения являются анион-дефицитными производными структуры перовскита, нами был сделан выбор в пользу обозначения  $A_nB_nO_{3n-2}$ . Структуры соединений гомологического ряда  $A_nB_nO_{3n-2}$  с различными  $n$  приведены на **Рис. 7**.

Как показали экспериментальные данные, соединения ряда  $A_nB_nO_{3n-2}$  ( $n = 4$ ), в которых в качестве В-катионов выступают не  $3d$ -катионы ( $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ), не образуются. Это обусловлено тем, что позиции в интерфейсе со структурой КС асимметричны, координационным полиэдром является тригональная бипирамида (**Рис. 7, 8**). Отсутствие соединений со структурой КС с данными катионами можно объяснить следующим образом.



**Рис. 7.** Структуры соединений гомологического ряда  $A_nB_nO_{3n-2}$ .

- 1) По сравнению с  $Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$  [131], различие в ионных радиусах для КЧ = 5 катионов  $Fe^{3+}$  ( $0.58\text{\AA}$ ) и  $Al^{3+}$  ( $0.48\text{\AA}$ ) очень велико, что привело бы к сильному искажению данного структурного блока. А

так как он сформирован с применением дополнительной сдвиговой операции, то дополнительные внутренние напряжения невыгодны, так как любые значительные изменения ионного радиуса В-катиона будут негативно сказываться на его стабильности вследствие значительного изменения длин связей катион-кислород. Так же следует отметить, что для катионов  $Al^{3+}$  нехарактерно образование полиэдров с КЧ = 5, соединяющихся через общие рёбра.

- 2) В случае с катионами  $Ga^{3+}$  различие в ионных радиусах невелико ( $0.55\text{\AA}$  и  $0.58\text{\AA}$  для  $Ga^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ , соответственно), но образование термодинамически устойчивых галлатов Pb и Ba препятствует образованию фаз со структурой КС.

Замещение катионов  $Fe^{3+}$  в перовскитном блоке в соединениях  $A_nB_nO_{3n-2}$  ( $n = 4$ ) на катионы  $Sc^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ , для которых характерно октаэдрическое окружение, осуществить не удалось. Причины этого, скорее всего, кроются в размерном факторе. В случае  $Sc^{3+}$  различие в ионных радиусах В-катионов слишком велико ( $0.73\text{\AA}$  для  $Sc^{3+}$  и  $0.645\text{\AA}$  для  $Fe^{3+}$  (КЧ = 6)) для образования соединений со структурой  $n = 4$  гомолога, несмотря на то, что были получены Sc-содержащие соединения с  $n = 5$ . Для соединений с  $n = 5$  присутствие в В-подрешётке меньших по размеру В-катионов (по сравнению со  $Sc^{3+}$ ) и статистическое распределение катионов  $Sc^{3+}$  по разным позициям в перовскитном блоке компенсирует большую разницу в размерах В-катионов, чего не наблюдается в случае соединений с  $n = 4$ . По-видимому, в структуре  $n = 4$  гомолога для октаэдров существуют более «жёсткие» пространственные рамки, поскольку каждый из них граничит с анион-дефицитным интерфейсом. В случае замещения на  $Cr^{3+}$  наблюдается образование устойчивых хроматов Pb и Ba, что препятствует образованию соединений ряда  $A_nB_nO_{3n-2}$ .

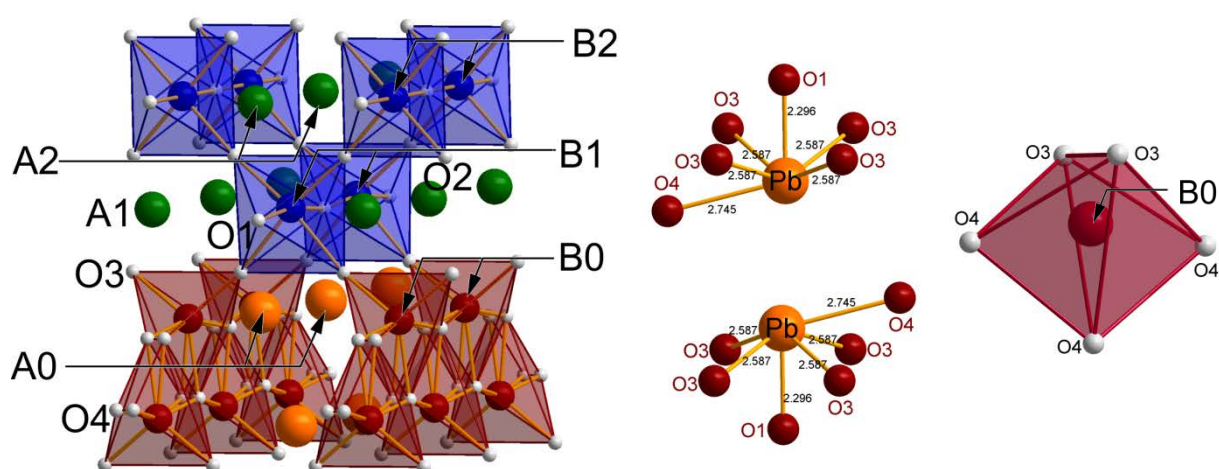
Полученные экспериментальные данные для соединений  
 $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$ ,  $Pb_{2.9}Ba_{2.1}Fe_4TiO_{13}$ ,  $Pb_{2.4}Ba_{2.6}Fe_2Sc_2TiO_{13}$ ,

$Pb_{3.8}Bi_{0.2}Ba_2Fe_{4.2}Ti_{1.8}O_{16}$ , а также описанные литературные данные для  $Pb_{1.33}Sr_{0.67}Fe_2O_5$ ,  $Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$ ,  $Pb_{2.85}Ba_{2.15}Fe_4SnO_{13}$  [8–10], позволяют утверждать, что соединения  $A_nB_nO_{3n-2}$  образуются только если:

- 1) в позициях А-катионов в интерфейсе, образованном плоскостями КС, находятся исключительно катионы с неподелённой электронной парой ( $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ );
- 2) позиции В-катионов в интерфейсах между перовскитными блоками, образованными плоскостями кристаллографического сдвига, занимают 3d-катионы ( $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ );
- 3) в А-подрешётке перовскитного блока, помимо катионов  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ , необходимо наличие катионов ЩЗЭ ( $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ).

Соединения гомологического ряда  $A_nB_nO_{3n-2}$  образованы перовскитными модулями толщиной  $(n - 2)$  октаэдрических слоя, они разделены анион-дефицитным интерфейсом со структурой КС. Состав этого интерфейса на границе перовскитных модулей остаётся практически неизменным для всех соединений ряда ( $[Pb_2Fe_2O_4]^{2+}$ ), при этом, несмотря на различные замещения в перовскитном блоке, длины связей В-О для позиций в интерфейсе остаются практически неизменными. Помимо постоянного состава интерфейса это также обусловлено типом сочетания координационных полиэдров: тригональные бипирамиды соединены через общие рёбра. Большое количество новых соединений в данном ряду обусловлено гибкостью перовскитного блока структуры к различным замещениям в В-подрешётке, что в конечном итоге определяет свойства всех соединений. Возможность образования структур гомологического ряда  $A_nB_nO_{3n-2}$  обусловлено выбором А-катионов, которые участвуют как в образовании блока со структурой перовскита, так и в формировании плоскостей КС  $((\bar{1}01)_p \frac{1}{2} [110]_p)$ . При этом, в пределах интерфейса формируются псевдогексагональные каналы, в которых расположены А-катионы с неподелённой электронной парой (**Рис. 7, 8** слева). Позиции

этих катионов характеризуются очень асимметричным окружением ( $KЧ = 6$  (Рис. 8 в середине)), что обусловлено смещением их из центра псевдогексагональных каналов. Это приводит к тому, что для всех структур в данном гомологическом ряду наблюдается смещение В-катионов, расположенных в перовскитном блоке на границе интерфейса, из центра занимаемых позиций в сторону центра перовскитного блока, что обусловлено электростатическим отталкиванием вследствие небольшого расстояния A0-B1 (Рис. 8 слева).



**Рис. 8.** Структура анион-дефицитного интерфейса соединений  $A_nB_nO_{3n-2}$  с  $n = 5$  (слева), координационные окружения катионов в интерфейсе ( $Pb^{2+}$  в середине,  $Fe^{3+}$  справа).  $A0 = Pb^{2+}, Bi^{3+}$ ;  $A1, A2 = Pb^{2+}, Bi^{3+}, Ba^{2+}$ ;  $B0 = Fe^{3+}, Co^{3+}$ ;  $B1, B2 = Fe^{3+}, Sc^{3+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}$  [10].

Особенностью, характерной для всех представителей данного гомологического ряда – это существование высокотемпературной и низкотемпературной модификаций и наличие структурного перехода между ними. Этот переход характеризуется послойным упорядочением цепочек тригональных бипирамид: для низкотемпературной модификации ориентация цепочек внутри слоя сохраняется, а для высокотемпературной все цепочки разупорядочены. Данный структурный переход для соединений с нечётными  $n$  сопровождается трансформацией исходной ромбической структуры в моноклинную и образованием моноклинных доменов. Наиболее выраженным данный переход является для соединения  $Pb_2Ba_2BiFe_5O_{13}$ , так

как среди всех аналогов с  $n = 5$  для него наблюдается наибольшее значение угла моноклинности ( $90.78^\circ$ ). В структуре соединения  $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$  в качестве В-катионов присутствуют только катионы  $\text{Fe}^{3+}$ , которые за счёт своего электронного строения легко «адаптируются» к искажениям координационного полиэдра. В то время как остальные изоструктурные ему соединения содержат катионы, склонные к образованию более правильного октаэдрического окружения ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  [10]) и их координационные полиэдры менее подвержены каким-либо искажениям.

Одной из важнейших структурных особенностей гомологического ряда  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$  является зависимость симметрии структуры от параметра  $n$ , то есть от количества октаэдрических слоёв в перовскитном блоке структуры. Так для всех чётных  $n$  соединения данного ряда характеризуются ромбической симметрией с пространственными группами  $Imma$  для высокотемпературной модификации и  $Pnma$  – для низкотемпературной. Как было показано на примере  $\text{PbBaFeCoO}_5$ , понижение симметрии при переходе к низкотемпературной модификации может протекать с сохранением  $I$ -центрированной ячейки, но с понижением симметрии до моноклинной, образованием моноклинных доменов с различной ориентацией, и появлением полос диффузного рассеяния на изображениях ЭД. В случае нечётных  $n$  высокотемпературная модификация также характеризуется ромбической симметрией с пространственной группой  $Ammm$ , а низкотемпературная – моноклинной  $A2/m$ .

Все описанные представители гомологического ряда  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$  проявляют антиферромагнитные свойства, при этом значения температур перехода в антиферромагнитное состояние ( $T_N$ ) определяются составом перовскитного блока структуры. Так,  $T_N$  практически не зависит от  $n$ , что видно на примере соединений  $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$  ([8]),  $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$  и  $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ , для которых температуры Нееля  $T_N$  составили 625К, 623К и 632К, соответственно. Изменение температуры Нееля при переходе к другим гомологам, в первую очередь, обусловлено изменением состава. Так

как состав и строение анион-дефицитного интерфейса одинаковы для всех Fe-содержащих фаз ряда  $A_nB_nO_{3n-2}$ , то данные изменения  $T_N$  обусловлены изменением катионного состава перовскитного блока структуры. Среди членов гомологического ряда с  $n = 5$  замещения в подрешётке катионов  $Fe^{3+}$  на немагнитные катионы, такие как  $Ti^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$  [10],  $Sc^{3+}$ , приводят к значительному снижению  $T_N$  (407К, 368К, 350К (данные нейтронной порошковой дифракции), соответственно). В случае  $Pb_{2.4}Ba_{2.6}Fe_2Sc_2TiO_{13}$  магнитные интерфейсы разделены между собой полностью немагнитными перовскитными блоками, что приводит к температуре перехода в антиферромагнитное состояние  $T_N = 45К$ . При переходе к Ti-содержащим гомологам с  $n = 5$  ( $Pb_{2.9}Ba_{2.1}Fe_4TiO_{13}$ ) и  $n = 6$  ( $Pb_{3.8}Bi_{0.2}Fe_{4.2}Ti_{1.8}O_{16}$ ) по данным нейтронной дифракции были установлены значения  $T_N$  407К и 343К, соответственно. Различие между ними связано с тем, что перовскитный блок в случае  $n = 6$  гомолога в большей степени разбавлен немагнитными катионами. Таким образом, можно сделать вывод, что магнитные свойства в первую очередь определяются составом перовскитного блока и практически не зависят от его толщины.

## **6. Выводы**

1. Обнаружено существование нового гомологического ряда с общей формулой  $A_nB_nO_{3n-2}$ , структуры соединений которого представляют собой чередование перовскитных блоков определённой толщины, разделённых интерфейсами, образованными плоскостями кристаллографического сдвига  $\left( (\bar{1}01)_p \frac{1}{2} [110]_p \right)$ . Сформулированы основные закономерности образования данных соединений.

2. В рамках исследования нового гомологического ряда впервые синтезированы следующие соединения с  $n = 4$ :  $PbBaFeCoO_5$ ;  $n = 5$ :  $Pb_2Ba_2BiFe_5O_{13}$ ,  $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$ ,  $Pb_{2.0}Ba_{2.1}Fe_4TiO_{13}$ ,  $Pb_{2.4}Ba_{2.6}Fe_2Sc_2TiO_{13}$ ; и  $n = 6$ :  $Pb_{1.5}Ba_{2.5}Bi_2Fe_6O_{16}$ ,  $Pb_{3.8}Bi_{0.2}Ba_2Fe_{4.2}Ti_{1.8}O_{16}$ ; оптимизированы условия

их получения, определены кристаллические структуры, для соединения  $\text{PbBaFeCoO}_5$  предложена структурная модель.

3. Для соединений гомологического ряда  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$  установлено существование двух структурных модификаций. Переход между ними является фазовым переходом II рода, обусловленным изменением ориентации цепочек тригональных бипирамид.

4. Установлена зависимость симметрии структур соединений ряда  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$  от значения индекса  $n$ . Для чётных  $n$  высокотемпературная модификация соединения характеризуется пространственной группой  $Im\bar{3}m$ , низкотемпературная –  $R\bar{3}m$ . Для нечётных  $n$  высокотемпературная –  $Amm\bar{2}$ , низкотемпературная –  $A2/m$ .

5. Установлено, что все известные соединения ряда  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$  являются антиферромагнетиками, при этом температура перехода в антиферромагнитное состояние  $T_N$  практически не зависит от  $n$ , а также показано, что значение  $T_N$ , в основном, определяется составом перовскитного блока структуры.

## ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Kakihana M., Tada M., Shiro M., Petrykin V., Osada M., Nakamura Y. Structure and stability of water soluble  $(\text{NH}_4)_8[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4(\text{O}_2)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  // *Inorg. Chem.* **2001**. V.40. P.891–894.
2. Tada M., Tomita K., Petrykin V., Kakihana M. Preparation and characterization of citratoperoxotitanate barium compound for  $\text{BaTiO}_3$  synthesis // *Solid State Ionics.* **2002**. V.151. P.293–297.
3. STOE WinXPOW: 3.2.2.0. Darmstadt, Germany: STOE & Cie GmbH, 2009.
4. PDF-2. Nweton Square, USA: International Center for Diffraction Data, 1998.
5. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: general features // *Z. Kristallogr.* **2014**. V.229. P.345–352.
6. Bruggeman, S.A., Artzybashev, Y.A., Orlov S.V. UnivemMS: 4.5. 1993.



7. Brown I.D., Dabkowski A., McCleary A. Thermal expansion of chemical bonds // *Acta Cryst. B.* **1997.** V.53. P.750–761.
8. Nikolaev I. V., D'Hondt H., Abakumov A.M., Hadermann J., Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Sheptyakov D.V., Pomyakushin V.Yu., Pokholok K.V., Filimonov D.S., Van Tendeloo G. Crystal structure, phase transition, and magnetic ordering in perovskitelike  $\text{Pb}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$  // *Phys. Rev. B.* **2008.** V.78. P.24426.
9. Raynova-Schwarten V., Massa W., Babel D. A new lead strontium ferrate (III): the crystal structure of the phase  $\text{Pb}_4\text{Sr}_2\text{Fe}_6\text{O}_{15}$  // *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997.** V.623. P.1048–1054.
10. Korneychik O.E., Batuk M., Abakumov A.M., Hadermann J., Rozova M.G., Sheptyakov D.V., Pokholok K.V., Filimonov D.S., Antipov E.V.  $\text{Pb}_{2.85}\text{Ba}_{2.15}\text{Fe}_4\text{SnO}_{13}$ : A new member of the  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$  anion-deficient perovskite-based homologous series // *J. Solid State Chem.* **2011.** V.184. P.3150–3157.

#### ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Abakumov A.M., Hadermann J., Batuk M., D'Hondt H., Tyablikov O.A., Rozova M.G., Pokholok K.V., Filimonov D.S., Sheptyakov D.V., Tsirlin A.A., Niermann D., Hemberger J., Van Tendeloo G., Antipov E.V. Slicing the Perovskite structure with crystallographic shear planes: the  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$  homologous series // *Inorg. Chem.* **2010.** V.49. P.9508-9516.
2. Abakumov A.M., Batuk M., Tsirlin A.A., Tyablikov O.A., Sheptyakov D.V., Filimonov D.S., Pokholok K.V., Zhidal V.S., Rozova M.G., Antipov E.V., Hadermann J., Van Tendeloo G. Structural and magnetic phase transition in the  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$  anion-deficient perovskites  $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{13}$  and  $\text{Pb}_{1.5}\text{Ba}_{2.5}\text{Bi}_2\text{Fe}_6\text{O}_{16}$  // *Inorg. Chem.* **2013.** V.52. P.7834-7843.
3. Batuk M., Tyablikov O.A., Tsirlin A.A., Kazakov S.M., Rozova M.G., Pokholok K.V., Filimonov D.S., Antipov E.V., Abakumov A.M., Hadermann J. Structure and magnetic properties of a new anion-deficient perovskite  $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{BiFe}_4\text{ScO}_{13}$  with crystallographic shear structure // *Mater. Res. Bull.* **2013.** V.48. P.3459-3465.

4. Tyablikov O.A., Batuk D., Tsirlin A.A., Batuk M., Verchenko V.Yu., Filimonov D.S., Pokholok K.V., Sheptyakov D.V., Rozova M.G., Hadermann J., Antipov E.V., Abakumov A.M. {110}-Layered B-cation ordering in the anion-deficient perovskite  $\text{Pb}_{2.4}\text{Ba}_{2.6}\text{Fe}_2\text{Sc}_2\text{TiO}_{13}$  with the crystallographic shear structure // *Dalt. Trans.* **2015**. V.44. P.10753-10762.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Особую благодарность автор выражает научным руководителям проф. Антипову Е.В. и проф. Абакумову А.М. за помощь в выполнении и обсуждении работы. Автор благодарит сотрудников лаборатории ЕМАТ проф. Ван Тенделоо Г. и проф. Хадерманн Й., особую признательность автор выражает сотрудникам Марии Батук и Дмитрию Батуку за помощь в выполнении и обсуждении отдельных частей работы. Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории мессбауэровской спектроскопии и радиохимических методов анализа кафедры радиохимии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова с.н.с. Филимонову Д.С. и в.н.с. Похолку К.В. за помощь в проведении и обсуждении мессбауэровских экспериментов. Автор благодарит Цирлина А.А. за помощь в проведении магнитных измерений. Автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова и, особенно, сотрудникам лаборатории неорганической кристаллохимии.