

11,10

Структурные особенности замещенного феррита стронция $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$: I. $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{9-\delta}$

© В.Д. Седых, О.Г. Рыбченко, Н.В. Барковский, А.И. Иванов, В.И. Кулаков

Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: sedykh@issp.ac.ru

Поступила в Редакцию 27 мая 2021 г.

В окончательной редакции 27 мая 2021 г.

Принята к публикации 2 июня 2021 г.

Методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии проведено исследование структурных особенностей и валентных состояний железа в замещенном феррите стронция $\text{Sr}_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{FeO}_{3-\delta}$ (или $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{9-\delta}$) для разных условий синтеза и термообработки.

Серия отжигов $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{9-\delta}$ в вакууме (10^{-3} Torr) при температурах 400–650°C позволила проследить эволюцию структуры от ромбоэдрической (для фазы $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_9$) до ромбической ($\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$) через промежуточные многофазные состояния, а также перераспределение валентных состояний железа.

Ключевые слова: замещенный феррит стронция, рентгеновские спектры, мессбауэровские спектры, перовскиты, кислородные вакансии.

DOI: 10.21883/FTT.2021.10.51418.128

1. Введение

Интерес к перовскитам на основе феррита стронция в последнее время заметно вырос из-за возможности их использования в качестве катодных материалов для топливных элементов, в спинтронике, опто- и микроэлектронике [1–3]. Появились публикации, указывающие на мощные антибактериальные свойства этих соединений, связанные с наличием в решетке кислородных вакансий [4]. В прикладной области очень важно понимать влияние содержания кислорода на структуру и свойства этих анион-дефицитных соединений.

В перовскитоподобных оксидах условия синтеза и термообработки могут существенно влиять на их структуру и свойства, регулируя валентное состояние железа путем введения кислородных вакансий.

Нелегированный феррит стронция SrFeO_3 — металлический перовскит, который упорядочивается антиферромагнитно при $T_N = 134$ К. Железо в этом соединении находится в четырехвалентном состоянии. Соединение имеет кубическую симметрию с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ [5,6] и остается таким до 4.2 К [7,8]. Частичное замещение Sr^{2+} на La^{3+} ($\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$) приводит к смешанной валентности железа и к повышению температуры Нееля [9]. Введение кислородных вакансий в решетку в ходе вакуумных отжигов может вызывать фазовые превращения, появление разнообразных магнитных структур. Магнитные свойства этих соединений являются результатом суперобменного механизма, включающего $3d$ электроны ионов переходного металла и p -орбитали кислорода [10], т.е. кислород играет здесь очень важную роль.

Согласно [11] в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в зависимости от x существует три области фаз: ромбическая для $0 < x < 0.2$, ромбоэдрическая для $0.3 < x < 0.5$ и кубическая для $0.6 < x < 1.0$. В некоторых более поздних работах [9,12–15] указывается, что при $x = 2/3$ соединение имеет ромбоэдрическую структуру. Согласно [12], ромбоэдрическая модификация $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8.94}$ (пр. гр. $R\bar{3}c$ с параметрами $a = 5.4784$ Å, $c = 13.3928$ Å в гексагональных или $a_{\text{ромб}} = 5.4712$ Å, $\alpha_{\text{ромб}} = 60.09^\circ$ в ромбоэдрических осях) представляет собой перовскит, искаженный очень небольшим сжатием вдоль одной из пространственных диагоналей кубической ячейки. По-видимому, близость к кубической решетке (малость искажения) и есть причина неоднозначности в определении структуры в данном случае.

Отжики при различных температурах и в разных атмосферах приводят к структурным превращениям. Согласно [9], при повышении температуры обработки (и, соответственно, уменьшении содержания кислорода) сначала образуется фаза, которую авторы определили как условно „тетрагональную“ ($a = 3.910$ Å, $c = 3.867$ Å), а в результате вакуумного отжига — анион-дефицитный оксид состава $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$ с ромбической решеткой (пр. гр. $Pmma$, $a = 5.508$ Å, $b = 11.884$ Å, $c = 5.603$ Å) [9].

Оксид $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{9-\delta}$ имеет смешанную валентность железа. Исходя из литературных данных [13], при понижении температуры происходит переход первого рода со скачком в сопротивлении от парамагнитного почти металлического состояния со степенью окисления $\text{Fe}^{3.7+}$ ($d^{4.3}$) к антиферромагнитному диэлектрическому состоянию, обусловленному диспропорционированием Fe^{4+} на $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{5+} = 2/1$. Однако, согласно мессбауэровским

данным [14], нет никаких доказательств присутствия Fe^{5+} , как было отмечено в некоторых исследованиях [15–18]. Наиболее подробно соединение $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$ было изучено в работах [9,12], где образцы синтезировались твердофазным методом на воздухе, а затем закалывались в жидкий азот от разных температур, чтобы минимизировать окисление. Однако закалка может приводить к неравновесному состоянию, к возникновению напряжений и дефектов.

Поскольку кислород в стронциевых ферритах является ближайшим соседом железа, то малейшее изменение его содержания должно заметно отразиться как на валентном состоянии железа, так и на симметрии его окружения. При этом медленное охлаждение образца в ходе синтеза или его закалка могут привести к разной степени искажения локального окружения железа. Такие даже незначительные изменения локального окружения железа и его валентного состояния хорошо прослеживаются мессбауэровской спектроскопией. В силу того, что методы приготовления образцов в литературе, как правило, разные [9,12,14,15,18,19], очень трудно сопоставлять литературные, в частности, мессбауэровские данные между собой.

В литературе практически отсутствуют детальные исследования влияния метода и условий синтеза (температуры синтеза, скорости охлаждения образца), на образование кислородных вакансий, на структуру и валентные состояния железа в замещенном лантаном феррите стронция.

В настоящей работе методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии проведено исследование структурных особенностей и валентных состояний железа в замещенном феррите стронция $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$ для разных условий синтеза и термообработки.

2. Эксперимент

Поликристаллический образец $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$ получен на воздухе золь-гель методом с использованием в качестве исходных реагентов нитратов стронция, железа и лантана в стехиометрическом соотношении и глицина. Детали синтеза описаны в работе [20]. Выполнены разные условия охлаждения после синтеза при $1300^\circ C$ на воздухе: медленное вместе с печью (slow cooling, SC) до комнатной температуры и быстрое на воздухе (fast cooling, FC). Образцы, синтезированные с медленным охлаждением, затем отжигались в вакууме (AV) (10^{-3} Torr) при 400, 450, 500 и $650^\circ C$ и медленно охлаждались. Условия синтеза и термообработок исследованных образцов приведены в табл. 1.

Мессбауэровские измерения выполнены на поликристаллических образцах на спектрометре SM 1101, работающем в режиме постоянного ускорения. При анализе мессбауэровских спектров поглощения использовалась программа обработки мессбауэровских спектров

Таблица 1. Исследованные образцы $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$: условия синтеза и отжига в вакууме

Образец	$T, ^\circ C$ и t, h	Обозначение
Синтез, медленное охлаждение до комнатной температуры	1300, 10	(1300SC)
Синтез, быстрое охлаждение до комнатной температуры	1300, 10	(1300FC)
Отжиг в вакууме	400, 4	(400AV)
Отжиг в вакууме	450, 4	(450AV)
Отжиг в вакууме	500, 4	(500AV)
Отжиг в вакууме	650, 4	(650AV)

MossFit (версия 3.1) для разложения мессбауэровских спектров на парциальные спектры путем аппроксимации суммой аналитических функций. Алгоритмы программы соответствуют приближению тонкого поглотителя. Также в некоторых случаях обработка и анализ спектров проводились методом модельной расшифровки парциальных спектров и восстановления распределения сверхтонких параметров спектра с помощью программы SpectrRelax [21].

Структурная аттестация синтезированных поликристаллических образцов проводилась при комнатной температуре на дифрактометре Siemens–D500 с использованием FeK_{α} - и CoK_{α} -излучения. Для проведения фазового анализа, расчета рентгенограмм и уточнения параметров элементарных ячеек использовались программы Powder Cell 2.4 и Match3.

3. Результаты и обсуждение

Согласно рентгеновским данным, исходный образец $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$, синтезированный с медленным охлаждением (1300SC) имеет ромбоэдрическую структуру (про-

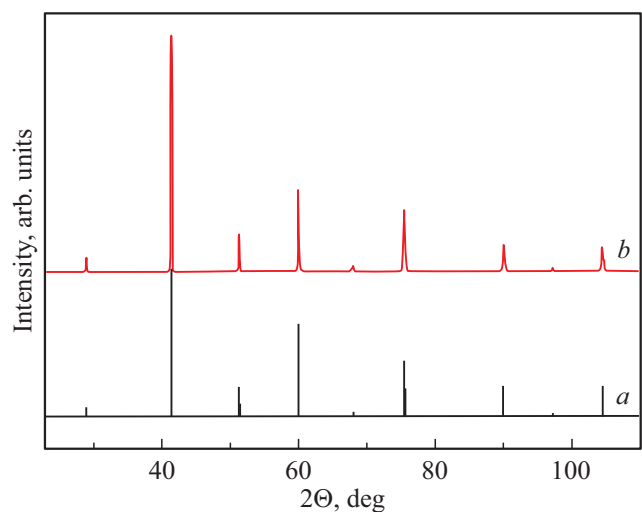


Рис. 1. (а) Расчетная дифрактограмма $R-3c$, (б) дифрактограмма образца $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$, 1300SC.

Таблица 2. Структура $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{9-\delta}$ после различных термообработок

Образец	Фазы, пространственная группа					
	$R-3c$		$Cmmm$, близкая к $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$		$\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$, $Pmma$	
	параметры ячеек, (Å)	доли фаз, %	параметры ячеек, (Å)	доли фаз, %	параметры ячеек, (Å)	доли фаз, %
1300SC	$a = 5.483$ $c = 13.408$	100	—	—	—	—
1300FC	$a = 5.487$ $c = 13.425$	100	—	—	—	—
400AV	$a = 5.489$ $c = 13.463$	64	$a = 11.048$ $b = 7.728$ $c = 5.510$	36	—	—
450AV	$a = 5.497$ $c = 13.567$ —	16	$a = 11.050$ $b = 7.729$ $c = 5.534$	52	$a = 5.519$ $b = 11.899$ $c = 5.605$	32
500AV	$a = 5.529$ $c = 13.509$ —	10	$a = 11.056$ $b = 7.728$ $c = 5.520$	36	$a = 5.516$ $b = 11.895$ $c = 5.605$	54
650AV	—	—	—	—	$a = 5.516$ $b = 11.894$ $c = 5.603$	100

пространственная группа $R-3c$) с параметрами ячейки $a = 5.483 \text{ Å}$, $c = 13.408 \text{ Å}$ в гексагональной установке (табл. 2) или $a = 5.475 \text{ Å}$, $\alpha = 60.07^\circ$ в ромбоэдрической установке, дифракционная картина приведена на рис. 1. Попытка описать структуру образца кубической ячейкой ($Pm-3m$, параметр решетки $a = 3.874 \text{ Å}$) также дает хороший результат, разница в качестве подгонки незначительная. Угол α близок к 60° , таким образом, эта ячейка является результатом очень слабого искажения кубической структуры, или „псевдокубом“, как ее часто называют в литературе.

Мессбауэровский спектр образца $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{9-\delta}$ 1300SC, измеренный при комнатной температуре, рис. 2, *a*, представляет собой на первый взгляд один синглет с изомерным сдвигом $IS = 0.12 \text{ mm/s}$, что соответствует усредненной валентности железа $\text{Fe}^{3.7+}$. Но более тщательный анализ показывает небольшую асимметрию и уширение спектра. Разложение спектра на два синглета дает наименьшую погрешность. Изомерный сдвиг одного синглета типичен для Fe^{4+} в симметричной октаэдрической координации. Второй подспектр показал усредненное валентное состояние железа $\text{Fe}^{3.5+}$. Валентное состояние $\text{Fe}^{3.5+}$ правильнее рассматривать как степень окисления, которая может быть дробной. Это состояние невозможно доказать химическими тестами, поскольку фактически оно смешанно-валентное, для которого $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{4+} = 1:1$. Поведение в химических реакциях оксида, содержащего Fe^{4+} или $\text{Fe}^{3.5+}$, будет идентичным, — такие оксиды — типичные окислители. Главное доказательство валентного состояния $\text{Fe}^{3.5+}$ следует из

мессбауэровских спектров — значение изомерного сдвига находится между значениями соответствующих сдвигов Fe^{3+} и Fe^{4+} . Согласно работам [9,18] такое усредненное валентное состояние Fe обусловлено быстрой передачей электрона (временная константа $< 10^{-8} \text{ s}$), хотя есть предположение существования электронного захвата вблизи кислородных вакансий в усредненно-валентном состоянии. Параметры полученных подспектров приведены в табл. 3. Спектр похож на спектр феррита стронция $\text{SrFeO}_{2.875}$, имеющего тетрагональную структуру и соотношение $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3.5+} = 1/1$ [20]. В замещенном соединении $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{9-\delta}$ соотношение валентных состояний железа несколько отличается: $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3.5+} = 46/54\%$, кроме того отсутствует Fe^{4+} с пирамидальным кислородным окружением. Т.е. при замещении 33% Sr на La уменьшается искажение локального окружения железа по сравнению с $\text{SrFeO}_{2.875}$. Замещение также приводит, согласно рентгеновским данным, к переходу из тетрагональной структуры для $\text{SrFeO}_{2.875}$ в ромбоэдрическую для $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{9-\delta}$. Оценка количества кислорода в синтезированном соединении на основании мессбауэровских данных дает состав $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{9.04}$, т.е. в пределах ошибки имеем практически стехиометрическое соотношение по кислороду, табл. 3. Такое же количество кислорода получается, если взять среднюю степень окисления железа $\text{Fe}^{3.7+}$.

Из мессбауэровского спектра синтезированного образца, измеренного при 90 К, рис. 2, *b*, следует, что при понижении температуры происходит переход в магнитоупорядоченное состояние: обработка спектра показывает

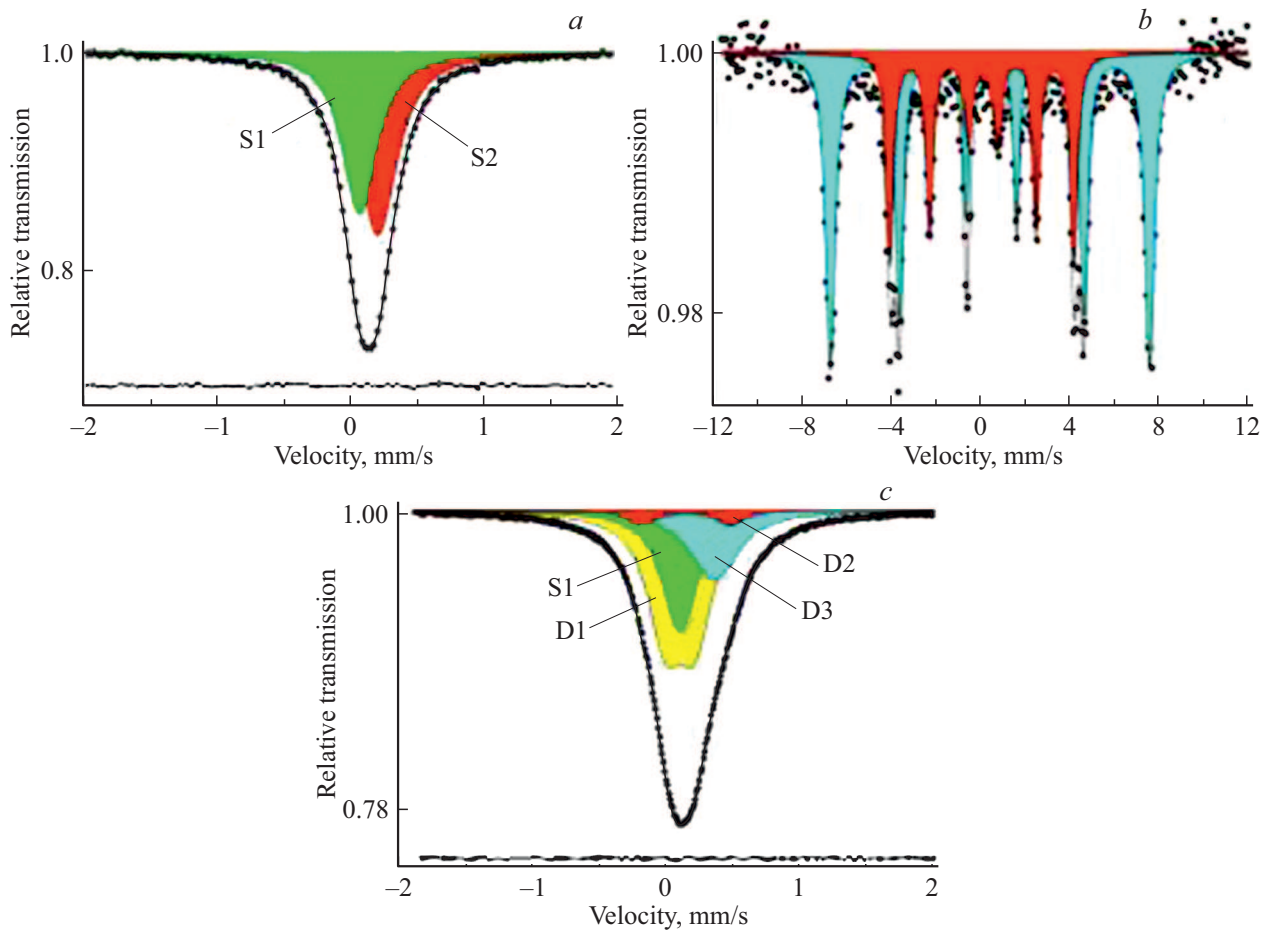


Рис. 2. Мессбауэровские спектры образцов $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$ 1300SC (a, b) и 1300FC (c), измеренные при 300 К (a, c) и 90 К (b).

наличие двух магнитных подспектров (табл. 3). Из сравнения значений изомерного сдвига подспектров при 300 и 90 К (табл. 3) можно приписать подспектр с большей величиной эффективного магнитного поля ионам Fe^{3+} , а подспектр с меньшей величиной ионам Fe^{4+} . Кроме того, из величин изомерного сдвига следует, что с понижением температуры при магнитном переходе $Fe^{3.5+}$ переходит в Fe^{3+} . Если принять, что усредненное валентное состояние $Fe^{3.5+}$ обусловлено быстрой передачей электрона [9,18], то переход в Fe^{3+} при понижении температуры свидетельствует о „замораживании“ этого процесса. Низкотемпературный мессбауэровский спектр подтверждает данные по образцу, измеренному при 300 К, что в структуре имеется два валентных состояния железа.

Содержание кислорода в образце при температуре синтеза должно отличаться от значения при комнатной температуре. Поэтому скорость охлаждения после синтеза может существенно влиять на содержание кислорода, и, как следствие, на структуру и валентные состояния железа. Для сравнения также был проведен синтез с быстрым охлаждением на воздухе (образец 1300FC). Образец (1300FC), имеет ромбоэдрическую структуру (табл. 2). Дифракционная картина слегка отличается

от рентгенограммы предыдущего образца (у некоторых линий со стороны малых углов появляется едва заметное уширение). По-видимому, это связано с появлением некоторой доли дополнительной фазы, о структуре которой будет сказано ниже. Расчет объемов элементарных ячеек образцов 1300SC и 1300FC показывает, что для первого образца (349.05 \AA^3) он меньше, чем для второго (350.17 \AA^3), что коррелирует с содержанием кислорода: в быстро охлажденном образце оно ниже.

Мессбауэровский спектр образца 1300FC заметно уширяется и появляется заметная асимметрия спектра, рис. 2, c. Наименьшую погрешность дает разложение спектра на два синглета и два дублета, параметры которых приведены в табл. 3. Согласно изомерному сдвигу синглет S1 и дублет D1 можно приписать ионам железа со средней степенью окисления Fe^{4+} с симметричным и искаженным кислородным окружением, как в $SrFeO_{2.875}$ [20], дублет D2 — $Fe^{3.5+}$ и синглет S2 — Fe^{3+} . Т.е. с увеличением скорости охлаждения образца локальное окружение Fe искажается, появляется несколько валентных состояний Fe и происходит их перераспределение, табл. 3.

Учитывая полученные рентгеновские данные, можно предположить, что дублет для Fe^{3+} относится к допол-

Таблица 3. Мессбауэровские параметры подспектров при 300 и 90 К образцов $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{9-\delta}$

Образец	Валентность Fe (подспектр)	300 К				Содержание кислорода, 9– δ
		IS	Δ	H_n	A	
1300SC	4+ (S1)	0.04(1)	–	–	46	9.04(2)
	3.5+ (S2)	0.18(1)	–	–	54	
1300FC	3.8+ (S1)	0.10(1)	–	–	26	8.91(2)
	3.8+ (D1)	0.10(1)	0.22(1)	–	48	
	3.5+ (D2)	0.15(3)	0.66(3)	–	5	
	3+ (D3)	0.36(1)	–	–	21	
400AV	4+ (S1)	0.07(1)	–	–	15	8.73(2)
	4+ (D1)	0.05(1)	0.23(1)	–	23	
	3.5+ (D2)	0.16(1)	0.77(1)	–	16	
	3.5+ (D2')	0.17(3)	1.18(3)	–	6	
	3+ (D3)	0.32(1)	0.17(1)	–	18	
	3+ (Sx1)	0.3(1)4	0.77(1)	423(2)	22	
450AV	4+ (D1)	–0.02(1)	0.53(1)	–	30	8.46(2)
	3+ (Sx1)	0.30(1)	0.82(1)	424(2)	35	
	3+ (O) (Sx2)	0.34(1)	0.37(1)	508(2)	24	
	3+ (T) (Sx3)	0.26(1)	–	388(2)	11	
			0.84(1)			
500AV	4+ (D1)	–0.01(1)	0.65(1)	–	15	8.33(2)
	3+ (Sx1)	0.27(1)	0.81(1)	424(2)	31	
	3+ (O) (Sx2)	0.31(1)	0.38(1)	510(2)	36	
	3+ (T) (Sx3)	0.14(1)	–	376(2)	18	
			0.71(1)			
650AV	4+ (D1)	0.09(4)	0.35(4)	–	4	8.00(2)
	3+ (O) (Sx2)	0.33(1)	0.39(1)	510(1)	65	
	3+ (T) (Sx3)	0.15(1)	–	375(1)	31	
			0.71(1)			
90 К						
1300SC	4+	0.00(1)	0.03(1)	255(1)	36	
	3+	0.37(1)	0.05(1)	442(1)	64	

Примечание: IS — изомерный сдвиг (относительно ОЦК Fe при 300 К), mm/s; Δ — квадрупольное расщепление, mm/s; H_n — эффективное магнитное поле на ядре ^{57}Fe , kOe; A — вклад данного подспектра, %. S, D, Sx — синглет, дублет, секстет соответственно.

нительной фазе. Оценка количества кислорода в этом соединении на основании мессбауэровских данных дает состав $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{8.95}$; учитывая величину изомерного сдвига для оценки берется не Fe^{4+} , а усредненная валентность $\text{Fe}^{3.8+}$.

Отжиг образцов в вакууме 400AV приводит к некоторым изменениям дифракционной картины: появляется отчетливое уширение у некоторых линий со стороны малых углов и дополнительные слабые линии, рис. 3, d. Это связано с тем, что помимо ромбоэдрической фазы более отчетливо проявляется уже упомянутая дополнительная фаза. Точная идентификация ее структуры затруднена, поскольку она является частью двухфазной смеси, и на дифракционной картине образца линии фаз в значительной степени перекрываются. Однако попытки описания структуры этой дополнительной фазы любой из двух близких решеток, известных для чистого SrFeO_3 : ромбоэдрической $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ и тетрагональной

$\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ [20], дают почти одинаково хороший результат. Возможно, что в системе одновременно сосуществуют обе эти близкие решетки, и переход в ромбоэдрическую фазу происходит через стадию тетрагональной по мере уменьшения содержания кислорода. Однако проследить этот сложный процесс в многофазной смеси в данной работе не представляется возможным.

Эта же дополнительная фаза наблюдалась ранее в работе [9] Авторы условно называют ее „тетрагональной“ (с параметрами $a = 3.910 \text{ \AA}$, $c = 3.867 \text{ \AA}$), оговариваясь при этом, что наличие уширенных линий и слабых сверхструктурных рефлексов может говорить о более низкой симметрии фазы или большем объеме элементарной ячейки. Описывая в нашем случае дополнительную фазу моделью, близкой к $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$, мы получили хорошее согласие с экспериментом. Параметры решетки фазы $a = 11.048 \text{ \AA}$, $b = 7.728 \text{ \AA}$, $c = 5.510 \text{ \AA}$, а ее доля в двухфазной смеси около 36%, табл. 2.

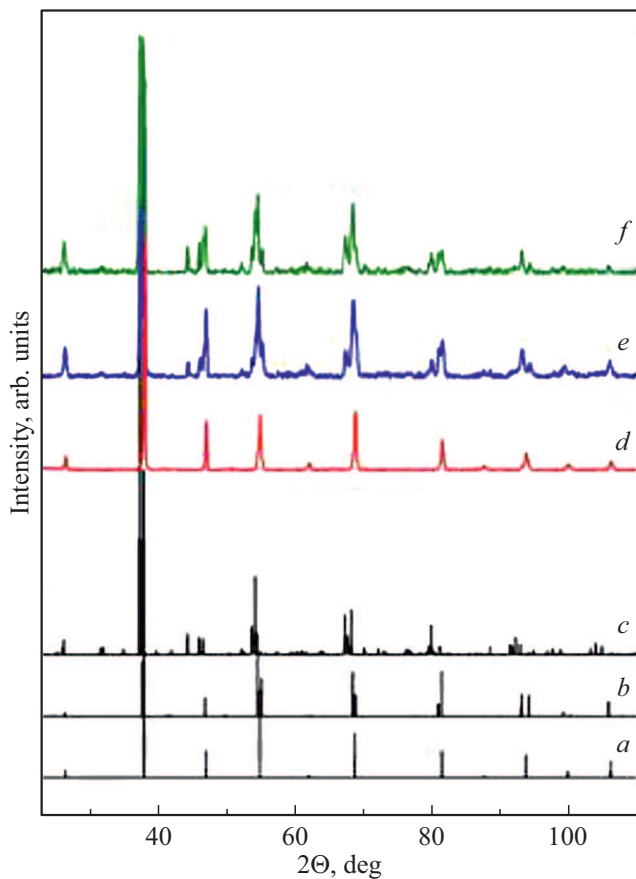


Рис. 3. Расчетные дифрактограммы: (a) — $R-3c$, (b) — $Stmm$, близкая к $Sr_4Fe_4O_{11}$, (c) — $Sr_2LaFe_3O_8$; дифрактограммы образца, отожженного в вакууме: (d) 400AV, (e) 450AV, (f) 500AV.

Мессбауэровский спектр образца 400AV становится сложным, кроме парамагнитной части появляется магнитный секстет (22%) с эффективным магнитным полем $H_n = 42.3$ Т (согласно изомерному сдвигу соответствует Fe^{3+}), рис. 4, a. Можно заключить, что введение La повышает температуру Нееля по сравнению с незамещенным оксидом. Чтобы выяснить тонкую структуру парамагнитной части, спектр также был снят на малых скоростях, рис. 4, b. Он отчасти похож на спектр синтезированного образца с быстрым охлаждением, но более уширенный. Спектр разлагался на 5 подспектров: синглет S1 и дублет D1, соответствующие Fe^{4+} с октаэдрическим симметричным и искаженным кислородным окружением, дублеты D2 и D2', соответствующие $Fe^{3.5+}$ с разной степенью искажения окружения, и дублет D3, соответствующий Fe^{3+} с октаэдрическим окружением. Еще есть незначительный вклад (3%) D4 от двух внутренних линий секстета. Исходя из мессбауэровских данных, оценка количества кислорода в образце после отжига в вакууме при 400°C дает $Sr_2LaFe_3O_{8.73}$, т.е. отжиг в вакууме при 400°C приводит к появлению кислородных вакансий. Учитывая полученные рентгеновские данные

(36% ромбической фазы, близкой к $Sr_4Fe_4O_{11}$), можно приписать дублет D3 (16%) и секстет (22%), соответствующие Fe^{3+} , этой фазе. Остальные подспектры (S1, D1, D2, D2') относятся к ромбоэдрической фазе. Если принять такое предположение, то видно хорошее согласие рентгеновских и мессбауэровских данных. Появление секстета свидетельствует о том, что в образце происходит частичный переход в магнитное состояние, т.е. температура Нееля повышается.

Увеличение температуры отжига в вакууме до 450°C (450AV) и затем до 500°C (500AV) приводит к значительному изменению дифракционной картины (рис. 3, e, f). Наилучшее соответствие с экспериментом в обоих случаях дает трехфазная смесь, состоящая из ромбоэдрической фазы, ромбической фазы, близкой к $Sr_4Fe_4O_{11}$ (содержание которой достигает максимума при 450AV), и ромбической фазы $Sr_2LaFe_3O_8$, известной в литературе [22], рис. 3, табл. 2. Все железо в этой фазе находится в состоянии 3+. Доля ромбической фазы $Sr_2LaFe_3O_8$ растет с температурой отжига. Соотношение количества этих фаз для образца 450AV составляет $\sim 16/52/32$, для 500AV — $\sim 10/36/54$.

Мессбауэровские спектры образцов 450AV и 500AV, приведены на рис. 5. Из рисунка следует, что количество парамагнитной фазы в образцах сильно уменьшилось. Магнитная часть спектра состоит из трех подспектров: магнитного секстета с $H_n = 42.4$ Т, соответствующего Fe^{3+} с октаэдрическим окружением, количество которого с ростом температуры вакуумного отжига постепенно уменьшается, и двух секстетов, похожих на соответствующие спектры браунмиллеритной фазы незамещенного $Sr_2Fe_2O_5$, в которой Fe^{3+} имеет два локальных кислородных окружения: октаэдрическое ($H_n(O) = 49.6$ Т) и тетраэдрическое ($H_n(T) = 42.0$ Т) [20]. Разница между ними в величинах эффективных магнитных полей, в $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$ $H_n(O) = 51.2$ Т и $H_n(T) = 38.8$ Т, и в соотношении вкладов соответствующих подспектров, табл. 3. Увеличение температуры отжига всего на 50°C (от 450 до 500°C) существенно увеличивает вклад этих двух последних подспектров. Учитывая рентгеновские данные, можно заключить, что парамагнитный вклад относится к ромбоэдрической фазе $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$, количество которой падает с ростом температуры вакуумного отжига, секстет с $H_n = 42.4$ Т — к ромбической фазе со структурой, близкой к структуре $Sr_4Fe_4O_{11}$ и два секстета с $H_n(O)$ и $H_n(T)$ — к ромбической фазе $Sr_2LaFe_3O_8$, количество которой сильно растет с температурой, т.е. наблюдается хорошее согласие мессбауэровских и рентгеновских данных. Исходя из мессбауэровских данных, оценка количества кислорода в образцах 450AV и 500AV дает $Sr_2LaFe_3O_{8.46}$ и $Sr_2LaFe_3O_{8.33}$ соответственно (табл. 3). Мессбауэровские спектры этих образцов существенно отличаются от спектров образцов в [9], приготовленных другим способом (закалкой от 1400°C на воздухе).

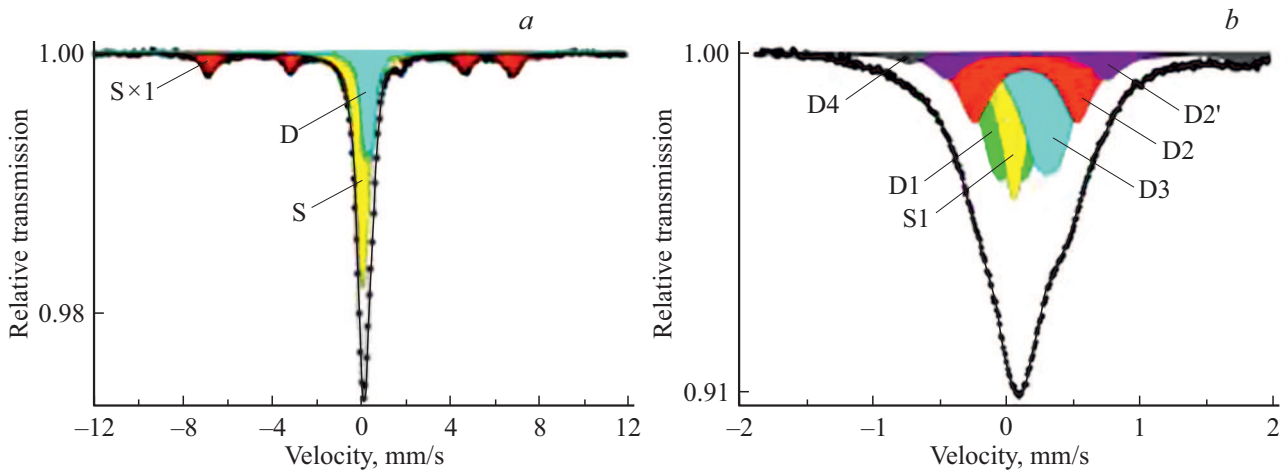


Рис. 4. Мессбауэровский спектр образца 400AV, измеренный при разных скоростях: (a) -12 – $+12$ mm/s, (b) -2 – $+2$ mm/s.

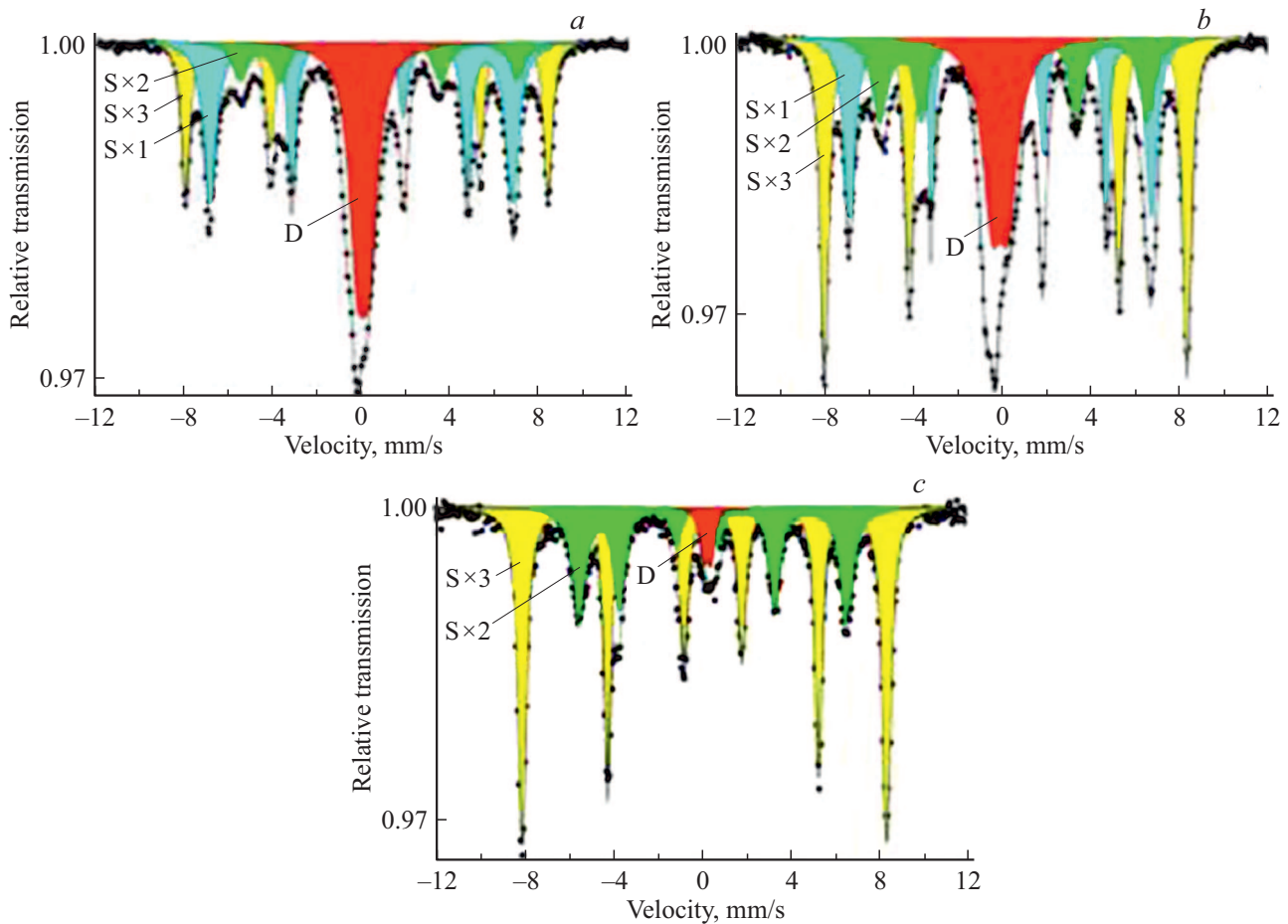


Рис. 5. Мессбауэровские спектры образцов (a) 450AV, (b) 500AV, (c) 650AV.

Отжиг образца в вакууме, 650AV, приводит к образованию чистой ромбической фазы $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$ с параметрами решетки $a = 5.516 \text{ \AA}$, $b = 11.894 \text{ \AA}$, $c = 5.603 \text{ \AA}$. Дифрактограмма образца приведена на рис. 6.

Мессбауэровский спектр образца 650AV приведен на рис. 5, c. Спектр состоит из двух магнитных подспектров

($H_n(\text{O}) = 51.0 \text{ Т}$ и $H_n(\text{T}) = 37.5 \text{ Т}$) и небольшой (4%) парамагнитной добавки, т.е. отжиг в вакууме 650AV приводит к переходу в магнитно-упорядоченную фазу, в которой трехвалентное железо Fe^{3+} имеет два кислородных окружения: октаэдрическое и тетраэдрическое, как и в $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Линии подспектров шире, чем

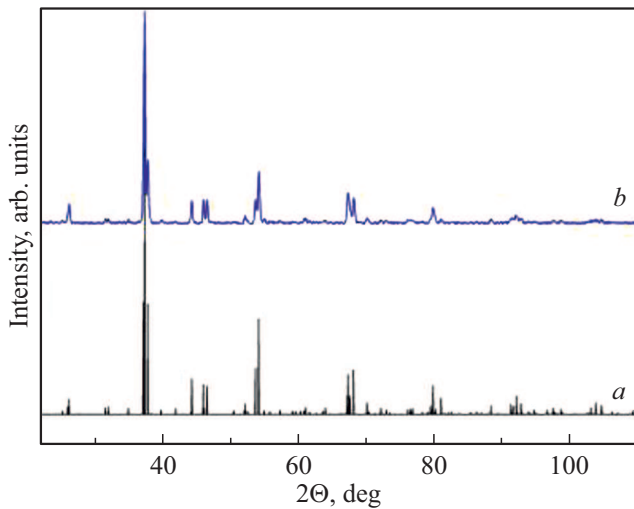


Рис. 6. (a) Расчетная дифрактограмма $Sr_2LaFe_3O_8$, $Pmma$, (b) дифрактограмма образца 650AV.

для браунмиллеритной фазы $Sr_2Fe_2O_5$, что может быть связано с неупорядоченным распределением La и Sr. Исходя из мессбауэровских данных, оценка количества кислорода в образце после отжига в вакууме при $650^\circ C$ дает $Sr_2LaFe_3O_8$. Полученный спектр похож на спектр образца с таким же составом по кислороду в [22]. Анализ полученных данных для образцов в итоге показывает, что два образца с крайними составами по содержанию кислорода $Sr_2LaFe_3O_9$ и $Sr_2LaFe_3O_8$ однофазные, а промежуточные состояния являются не однофазными. Рис. 7 наглядно показывает, как зависит фазовый состав образцов от содержания кислорода после серии отжига в вакууме при разных температурах. Кроме того, из рисунка следует, что чистая „тетрагональная“ фаза, которая предлагается в [9] для состава $Sr_2LaFe_3O_{8.5}$ (закаленный образец), в образцах с медленным охлаждением после синтеза ни при каком содержании кислорода не получается. Для всех промежуточных составов формируется смесь фаз. С появлением вакансий, кроме ромбоэдрической фазы появляется дополнительная фаза (или смесь двух фаз). Ее количество достигает максимума в области состава $Sr_2LaFe_3O_{8.5}$, а затем начинает падать, рис. 7.

Суммируя полученные мессбауэровские данные, представленные на рис. 8, можно видеть, как в зависимости от количества кислорода меняются валентные состояния железа и его окружение.

Из рис. 8 следует, что Fe^{4+} присутствует при всех промежуточных концентрациях кислорода, кроме конечной ромбической фазы $Sr_2LaFe_3O_8$. Появление вакансий сильно уменьшает количество $Fe^{3.5+}$, и для состава $Sr_2LaFe_3O_{8.46}$ оно исчезает. В составе $Sr_2LaFe_3O_{8.73}$ появляется Fe^{3+} от дополнительной фазы, т.е. в образце при этом составе присутствует три валентных состояния железа: Fe^{4+} , $Fe^{3.5+}$ и Fe^{3+} . С увеличением количества вакансий ($Sr_2LaFe_3O_{8.46}$) появляется Fe^{3+} от ромбической фазы $Sr_2LaFe_3O_8$, количество которого

растет с дальнейшим ростом концентрации вакансий ($Sr_2LaFe_3O_{8.34}$). При этом количество Fe^{4+} и Fe^{3+} от дополнительной фазы снижается.

С помощью мессбауэровских данных можно достаточно точно идентифицировать только фазу $Sr_2LaFe_3O_8$, в которой валентности железа, его окружение и сверхтонкие поля на ядрах железа отличаются от всех других фаз. Трудности в идентификации других фаз

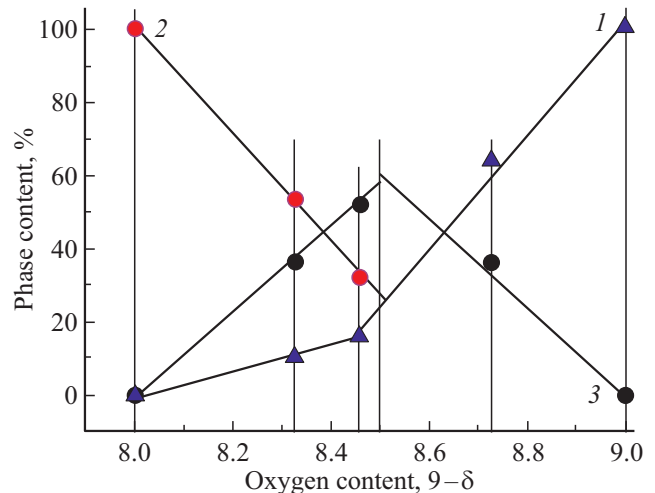


Рис. 7. Зависимость фазового состава $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$ от содержания кислорода согласно рентгеновским данным. Вертикальные линии показывают кислородное содержание в исследуемых образцах, оцененное из мессбауэровских данных. 1 — ромбоэдрическая фаза, 2 — ромбическая фаза $Sr_2LaFe_3O_8$, 3 — ромбическая фаза, близкая к $Sr_4Fe_4O_{11}$.

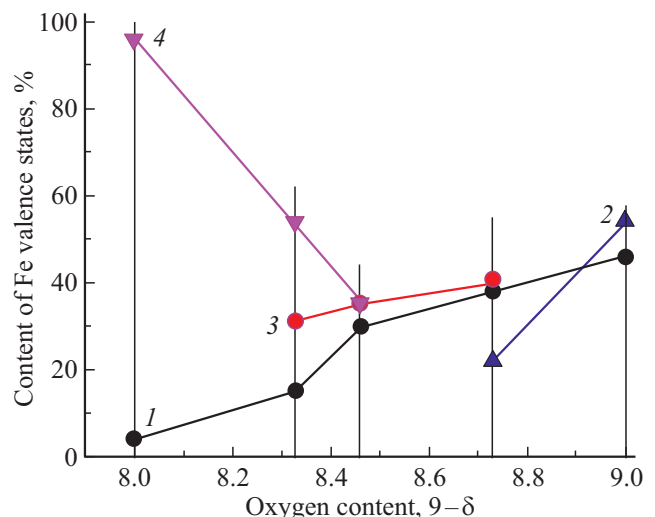


Рис. 8. Изменение валентного состава железа в зависимости от количества кислорода в $Sr_2LaFe_3O_{9-\delta}$. Вертикальные линии показывают кислородное содержание в исследуемых образцах, оцененное из мессбауэровских данных. 1 — Fe^{4+} , 2 — $Fe^{3.5+}$, 3 — Fe^{3+} в ромбической фазе, близкой к $Sr_4Fe_4O_{11}$, 4 — Fe^{3+} в ромбической фазе, близкой к браунмиллеритной фазе $Sr_2Fe_2O_5$.

возникают из-за того, что в разных фазах могут быть одинаковые валентные состояния железа, и ошибка при идентификации фазового состава возрастает. Согласно рентгеновским данным, дополнительная фаза близка по структуре к $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ чистого феррита стронция, либо к $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$; возможно также, что образуется смесь этих фаз. Известно, что в фазе $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ феррита стронция присутствуют Fe^{4+} в октаэдрическом и пирамидальном кислородном окружении и $\text{Fe}^{3.5+}$, в фазе $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ присутствуют Fe^{4+} в пирамидальном окружении и Fe^{3+} [20]. По-видимому, набор валентных состояний железа в подобных фазах для $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{9-\delta}$ близок к таковому для чистого $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, хотя количественное соотношение разных валентных состояний должно отличаться из-за частичной замены Sr^{2+} на La^{3+} . Таким образом, на основании полученных рентгеновских и мессбауэровских данных дополнительную фазу можно идентифицировать как ромбическую, близкую по структуре к $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$, либо тетрагональную, близкую к $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$, или же образуется их смесь.

Анализируя полученные данные, можно предположить следующую схему перехода из ромбоэдрической структуры $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_9$ в ромбическую $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$. Появление и дальнейшее увеличение количества кислородных вакансий приводит к искажению „псевдокубической“ (ромбоэдрической с очень малым искажением) решетки в сторону ромбической структуры, близкой к $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$, возможно через стадию тетрагональной, аналогичной по структуре фазе $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ чистого феррита стронция. Реализуется ли в данном случае только одна из упомянутых решеток, или последовательно образуются обе, нельзя сказать на основании полученных в данной работе результатов. Для прояснения природы дополнительной фазы (или фаз) требуются дальнейшие исследования.

Доля дополнительной фазы растет до состава $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{8.5}$, когда появляется ромбическая фаза $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$ с одной вакансией на 3 перовскитных ячейки. После ее появления доля дополнительной фазы начинает уменьшаться. При этом количество исходной ромбоэдрической фазы также монотонно падает.

4. Заключение

Таким образом, рентгеновские данные показывают, что два образца с крайними по содержанию кислорода составами ($\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_9$ и $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$) однофазные и имеют ромбоэдрическую и ромбическую структуру соответственно. Добавление кислородных вакансий в ходе вакуумных отжигов ромбоэдрического $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_9$ приводит к изменению структурного состояния; промежуточные образцы по составу многофазные, причем соотношение количества фаз в смеси меняется по мере уменьшения содержания кислорода. При достижении концентрации кислородных вакансий, равной одной вакансии на три перовскитные ячейки, образуется конечная ромбическая

фаза $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$. Процесс превращения проходит через образование промежуточной фазы, которая, предположительно, имеет структуру, близкую к структуре фазы $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ чистого феррита стронция. Возможно также, что в системе присутствует фаза, близкая по структуре к тетрагональной $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$, или что одновременно сосуществуют обе эти близкие решетки, и переход в ромбическую фазу происходит через стадию тетрагональной.

Исходя из мессбауэровских данных, в образце с ромбоэдрической структурой $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_9$ ионы железа имеют два валентных состояния: Fe^{4+} с октаэдрическим симметричным кислородным окружением и усредненное валентное состояние $\text{Fe}^{3.5+}$. Образец с ромбической структурой $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$, согласно мессбауэровским данным, магнитный, железо имеет валентное состояние Fe^{3+} с двумя кислородными окружениями, октаэдрическим и тетраэдрическим, как и в браунмиллеритной фазе незамещенного $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Анализ полного набора валентных состояний железа, их перераспределения по мере уменьшения содержания кислорода, а также переходов из парамагнитного состояния в магнитно-упорядоченное позволил соотнести информацию о локальном окружении катионов железа со структурными данными.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Lan, A.S. Mukasyan. *J. Phys. Chem.* **111**, 9573 (2007).
- [2] Y. Wang, J. Chen, X. Wu. *Mater. Lett.* **49**, 361 (2001).
- [3] C. Yin, Q. Liu, R. Decourt, M. Pollet, E. Gaudin, O. Toulemonde. *J. Solid State. Chem.* **184**, 3228 (2011).
- [4] E.K. Abdel-Khalek, D.A. Rayan, Ahmed. A. Askar, M.I.A. Abdel Maksoud, H.H. El-Bahnasawy. *J. Sol-Gel Sci. Technology. Online* 10 November 2020, <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05431-8>.
- [5] J.B. Goodenough. *Magnetism and The Chemical Bond*. Interscience Publishers, N.Y. (1963).
- [6] M. Eibschütz, S. Shtrikman, D. Treves. *Phys. Rev.* **156**, 2 (1967).
- [7] J.B. MacChesney, R.C. Sherwood, J.F. Potter. *J. Chem. Phys.* **43**, 1907 (1965).
- [8] P.K. Gallagher, J.B. MacChesney, D.N.E. Buchanan. *J. Chem. Phys.* **41**, 2429 (1964).
- [9] P.D. Battle, N.C. Gibb, S. Nixon. *J. Solid State Chem.* **79**, 75 (1989).
- [10] J.B. Goodenough. In *Progress in Solid State Chemistry* / Ed. H. Reiss. Pergamon, London **5**, 145 (1971).
- [11] P.K. Gallagher, J.B. MacChesney. *Symp. Faraday Soc.* **1**, 40 (1967).

- [12] P.D. Battle, T.C. Gibb, P. Lightfoot. J. Solid State Chem. **84**, 271 (1990).
- [13] M. Takano, J. Kawachi, N. Nakanishi, Y. Takeda. J. Solid State Chem. **39**, 75 (1981).
- [14] J.B. Yang, W.B. Yelon, W.J. James. Phys. Rev. B **66**, 184415 (2002).
- [15] T. Saha-Dasgupta, Z.S Popovic., S. Satpathy. Phys. Rev. B **72**, 045143 (2005).
- [16] U. Shimony, J.M. Knudsen. Phys. Rev. B **144**, 361 (1966).
- [17] S.E. Dann, D.B. Currie, M.T. Weller, M.F. Thomas, A.D. Al-Rawwas. J. Solid State Chem. **109**, 134 (1994).
- [18] P.D. Battle, T.C. Gibb, S. Nixon. J. Solid State Chem. **77**, 124 (1988).
- [19] R.B. da Silva, J.M. Soares, José. A.P. da Costa, J.H. de Araújo, A.R. Rodrigues, F.L.A. Machado. JMMM **466**, 306 (2018).
- [20] В.Д. Седых, О.Г. Рыбченко, А.Н. Некрасов, И.Е. Конева, В.И. Кулаков. ФТТ **61**, 6, 1162 (2019).
- [21] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. AIP Conf. Proceed. **1489**, 178 (2012).
- [22] P.D. Battle, T.C. Gibb, P. Lightfoot. J. Solid State Chem. **84**, 237 (1990).

Редактор Т.Н. Василевская