

10,11

## Низкотемпературные мёссбауэровские исследования замещенного феррита стронция $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$

© В.Д. Седых<sup>1</sup>, В.С. Русаков<sup>2</sup>, Т.В. Губайдулина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики твердого тела РАН,  
Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

E-mail: sedykh@issp.ac.ru

Поступила в Редакцию 13 февраля 2023 г.

В окончательной редакции 13 февраля 2023 г.

Принята к публикации 15 февраля 2023 г.

Методом мёссбауэровской спектроскопии при низкой температуре подробно изучены валентные состояния атомов Fe и образование кислородных вакансий в замещенном ортоферрите  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$  при удалении кислорода. Показано, что с понижением температуры измерения усредненное валентное состояние Fe не обнаруживается. Это дает возможность выявить в чистом виде четырехвалентные ионы  $\text{Fe}^{4+}$ . Анализ полученных данных позволил заключить, что наличие в спектрах нескольких зеемановских секстетов, относящихся к ионам  $\text{Fe}^{3+}$ , обусловлено появлением кислородных вакансий и ионов  $\text{Fe}^{4+}$  в ближайшем ионном окружении атомов Fe. Из мёссбауэровских данных определено число кислородных вакансий и ионов кислорода для всех образцов в зависимости от температуры вакуумного отжига.

**Ключевые слова:** перовскиты; замещенный феррит лантана, рентгеноструктурный анализ, мёссбауэровская спектроскопия, валентные состояния железа, кислородные вакансии.

DOI: 10.21883/FTT.2023.04.55301.18

### 1. Введение

Перовскитные ортоферриты  $R_{1-x}A_x\text{FeO}_{3-\gamma}$ , где  $R$  — редкоземельный элемент,  $A$  — Ba, Ca, или Sr, в силу своих необычных электрических, магнитных и каталитических свойств [1,2] являются перспективными материалами в самых разных областях, например, в качестве электродных материалов для топливных элементов, катализаторов, химических сенсоров, оптоэлектронных приборов, приборов магнитной памяти и пр. [3–7]. В этих системах ионы переходных металлов имеют смешанно-валентные состояния, которые могут быть вызваны или введением двухвалентных ионов ( $A$ ) в позиции трехвалентных атомов ( $R$ ), или образованием кислородных вакансий [8].

Ортоферрит  $\text{LaFeO}_3$ , входящий в это семейство соединений, имеет орторомбическую структуру с пространственной группой  $Pbnm$ . Ионы Fe в нем находятся в трехвалентном состоянии и имеют октаэдрическое кислородное окружение. Анионы кислорода, находящиеся в вершинах этих октаэдров, участвуют в суперобменном взаимодействии между ионами железа  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ , которое, согласно теории Goodenough [9], является антиферромагнитным, и более сильным, чем между ионами  $\text{Fe}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , а также  $\text{Fe}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ .

Частичное замещение трехвалентного  $\text{La}^{3+}$  на двухвалентный  $\text{Sr}^{2+}$  нарушает на локальном уровне строгий гомогенный структурный и зарядовый порядок в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\gamma}$ . При таком замещении растет

степень окисления ионов Fe от  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{4+}$ , что ослабляет антиферромагнитный порядок, обусловленный суперобменным взаимодействием ионов  $\text{Fe}^{3+}$  [10–14].

Замещенный феррит лантана  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$  был исследован методами SEM, XRD, мёссбауэровской и рамановской спектроскопии при комнатной температуре в нашей предыдущей работе [15]. Из мёссбауэровских измерений следует, что при комнатной температуре ионы Fe проявляются в виде усредненно-валентного состояния, ионы  $\text{Fe}^{4+}$  в чистом виде не проявляются. Термообработка в вакууме приводит к росту числа кислородных вакансий и изменению усредненно-валентного состояния. Выше  $450^\circ\text{C}$  выход кислорода из решетки практически завершается, и детектируются только ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . Но для детального изучения валентных состояний железа и его окружения, а также для оценки количества кислорода, как в синтезированном оксиде  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$ , так и после термообработок, необходимы исследования при низких температурах.

В настоящей работе методом мёссбауэровской спектроскопии при низкой температуре подробно изучены валентные состояния атомов железа и образование кислородных вакансий в замещенном ортоферрите  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$  при постепенном удалении кислорода.

### 2. Эксперимент

Поликристаллический образец  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$  синтезирован при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 20 часов

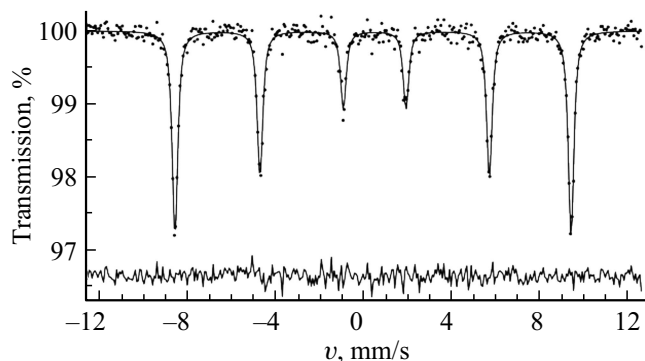
на воздухе золь-гель методом. Детали синтеза подробно описаны в работе [16]. После синтеза образец медленно охлаждался вместе с печью до комнатной температуры. Затем образцы отжигались в вакууме ( $10^{-3}$  Torr) в интервале температур 200–650°C и медленно охлаждались.

Мёссбауэровские измерения выполнены при температуре 85 K на спектрометре SM 1101, работающем в режиме постоянного ускорения. Использовался радиоактивный источник  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ . Обработка и анализ спектров проводились методом модельной расшифровки с помощью программы SpectrRelax [17].

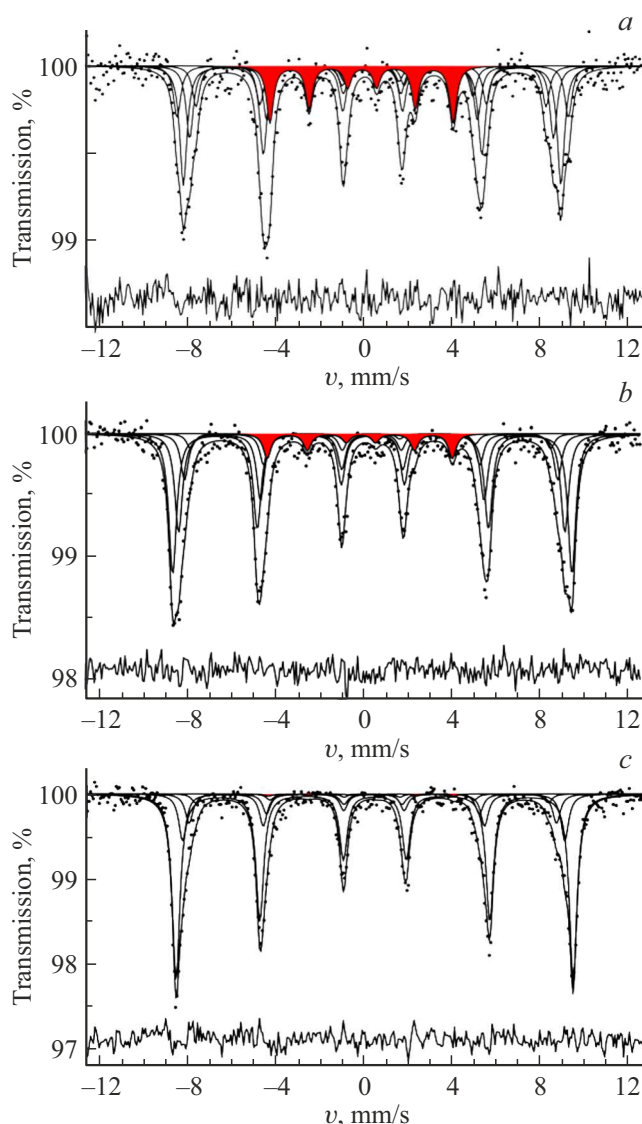
### 3. Результаты и обсуждение

Поскольку мёссбауэровские данные, полученные в предыдущей работе при комнатной температуре, не дают однозначной информации о наличии, количестве и поведении ионов  $\text{Fe}^{4+}$ , числе парциальных спектров, обусловленных влиянием замещения La на Sr, влиянием кислородных вакансий и невозможностью оценки количества кислорода в образцах после серии вакуумных отжигов, были проведены мёссбауэровские исследования при 85 K. Измеренные при 85 K мёссбауэровские спектры  $\text{LaFeO}_3$ , синтезированного нами замещенного феррита лантана  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$  и некоторых из его образцов, отожженных в вакууме, приведены на рис. 1 и 2.

Мёссбауэровский спектр  $\text{LaFeO}_3$  представляет собой типичный зеемановский секстет, связанный с магнитным упорядочением феррита лантана, с узкими резонансными линиями (рис. 1). Сверхтонкие параметры спектра, изомерный сдвиг  $\delta = 0.433 \pm 0.002$  mm/s, квадрупольное смещение  $\varepsilon = -0.037 \pm 0.002$  mm/s и сверхтонкое магнитное поле  $H_{\text{hf}} = 557.45 \pm 0.14$  kOe, хорошо согласуются с известными литературными данными [18] и соответствуют атомам железа, находящимся в трехвалентном высокоспиновом состоянии в октаэдрическом кислородном окружении.



**Рис. 1.** Мёссбауэровский спектр синтезированного  $\text{LaFeO}_3$ , измеренного при 85 K, и результат его модельной расшифровки.



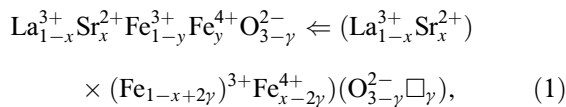
**Рис. 2.** Результаты модельной расшифровки измеренных при 85 K мёссбауэровских спектров образцов  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$ : синтезированного (a) и отожженных в вакууме при температурах 300 (b) и 650°C (c). Красным цветом выделен парциальный спектр ионов  $\text{Fe}^{4+}$ . Разностный спектр приводится внизу каждого экспериментального спектра.

Как было показано в предыдущей работе [15], для синтезированного образца  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$ , измеренного при комнатной температуре, наблюдается очень широкое распределение  $p(H_{\text{hf}})$  сверхтонкого магнитного поля  $H_{\text{hf}}$ , что обусловлено двумя основными факторами. Во-первых, распределением ионов  $\text{Sr}^{2+}$  по позициям ионов  $\text{La}^{3+}$ , которое сопровождается распределением ионов  $\text{Fe}^{4+}$  по позициям атомов Fe и появлением кислородных вакансий в структуре замещенного феррита  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$ . Такое распределение ионов  $\text{Fe}^{4+}$  и вакансий в структуре приводит к сильной локальной неоднородности в окружении мёссбауэровских атомов железа и, как следствие, к широкому распределению

$p(H_{\text{hf}})$ . Вторым фактором, влияющим на ширину распределения  $p(H_{\text{hf}})$ , является быстрый перенос электронов между ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$  при комнатной температуре, приводящий к усредненно-валентному состоянию атомов железа. Исходя из того, что ширины линий мёссбауэровского спектра, измеренного при 85 К, синтезированного образца сильно уменьшаются (рис. 2) по сравнению со спектром, измеренным при комнатной температуре, можно заключить, что усредненно-валентное состояние с понижением температуры не обнаруживается. Это свидетельствует о замораживании процесса электронного переноса.

В общем случае спектры образцов  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$ , измеренные при 85 К, состоят из совокупности нескольких парциальных спектров, сверхтонкие параметры которых дают основание предполагать, что один из них, с меньшим сдвигом и сверхтонким полем, принадлежит ионам  $\text{Fe}^{4+}$ , а остальные — ионам  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 2). Наличие в спектрах нескольких зеемановских секстетов, относящихся к ионам  $\text{Fe}^{3+}$ , обусловлено появлением кислородных вакансий и ионов  $\text{Fe}^{4+}$  в ближайшем ионном окружении атомов железа в замещенном феррите лантана. При этом в результате вакуумной термообработки синтезированного образца происходит изменение содержания кислородных вакансий и ионов  $\text{Fe}^{4+}$ , приводящее к соответствующему изменению мёссбауэровских спектров.

В соответствии с условием электронейтральности кристаллохимическую формулу феррита лантана  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$  можно представить в виде



где  $x, y = x - 2\gamma$  и  $\gamma = (x - y)/2$  — количества ионов  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{4+}$  и кислородных вакансий ( $\square$ ) на формульную единицу феррита соответственно.

Появление кислородной вакансии в ближайшем окружении иона  $\text{Fe}^{3+}$  обрывает обменную связь  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}$ , что приводит к уменьшению сверхтонкого магнитного поля  $H_{\text{hf}}$  и изменению изомерного сдвига спектра [19,20]. В свою очередь появление иона  $\text{Fe}^{4+}$  в ближайшем катионном окружении иона  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к ослаблению обменной связи  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}$  и соответственно к уменьшению поля  $H_{\text{hf}}$ . Мы предположили практически одинаковые аддитивные изменения сверхтонкого поля и изомерного сдвига парциальных спектров ионов  $\text{Fe}^{3+}$  при увеличении числ  $m$  или обрывов, или ослаблений обменных связей, вызванных появлением или кислородных вакансий, или ионов  $\text{Fe}^{4+}$ :

$$H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+}; m) = H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+}; 0) + m\Delta H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+}), \quad (2)$$

$$\delta(\text{Fe}^{3+}; m) = \delta(\text{Fe}^{3+}; 0) + m\Delta\delta(\text{Fe}^{3+}). \quad (3)$$

Здесь  $H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+}; 0)$  и  $\delta(\text{Fe}^{3+}; 0)$  — значения сверхтонкого поля и изомерного сдвига для парциального спектра

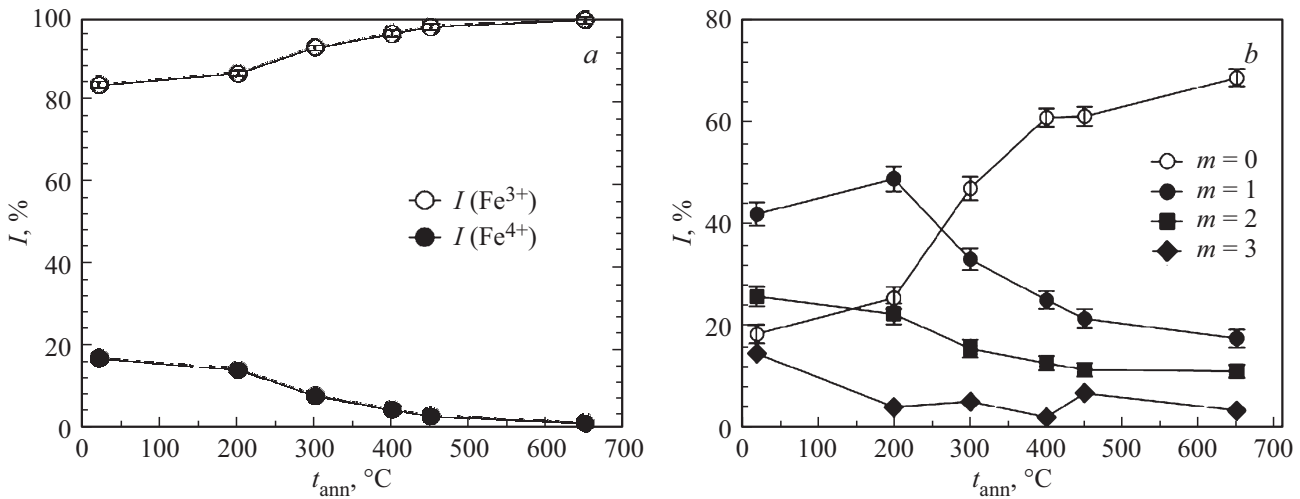
ионов  $\text{Fe}^{3+}$  при всех 6 обменных связях с окружающими их ионами  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\Delta H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+})$  и  $\Delta\delta(\text{Fe}^{3+})$  — изменения сверхтонкого поля и изомерного сдвига при или обрыве, или ослаблении одной обменной связи.

Что касается квадрупольного смещения  $\epsilon$ , то для всех парциальных спектров ионов  $\text{Fe}^{3+}$  принималось одинаковое значение, поскольку возможная связь между  $\epsilon$  и наличием вакансий и ионов  $\text{Fe}^{4+}$  оказывается существенно неоднозначной. В общем случае при одном и том же числе  $m$  возможны различные их положения в своих кристаллографических позициях относительно ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и друг друга, которые приведут к существенно различным значениям  $\epsilon$ .

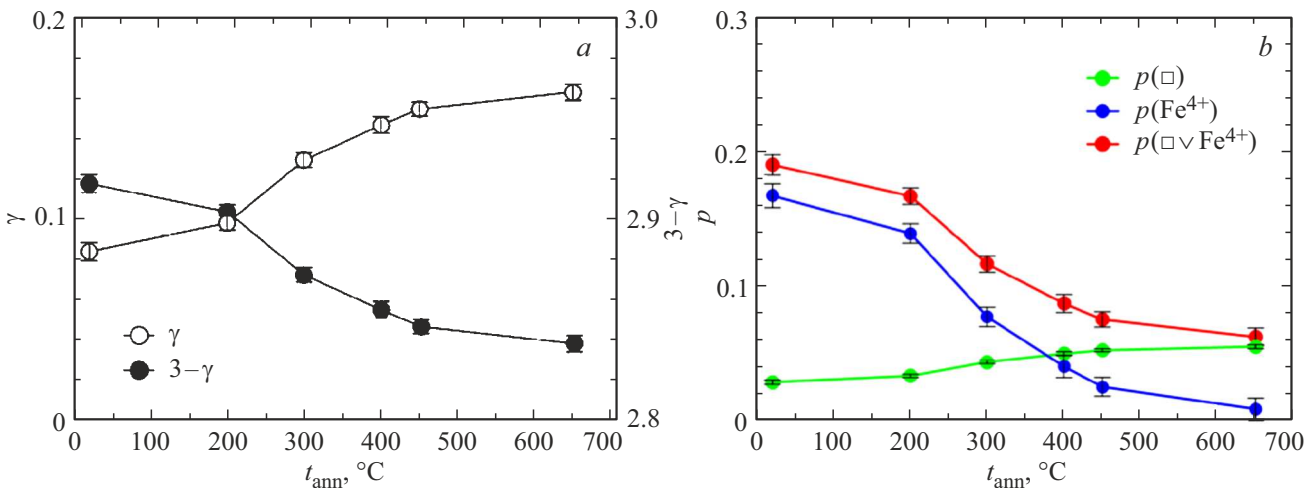
Учитывая возможные значения числа кислородных вакансий ( $\gamma$ ) и числа ионов  $\text{Fe}^{4+}$  ( $y$ ), экспериментальные спектры расшифровывались в предположении о наличии четырех парциальных спектров  $\text{Fe}^{3+}$  и одного парциального спектра  $\text{Fe}^{4+}$  (см. рис. 2). Малый вклад ионов  $\text{Fe}^{4+}$  в экспериментальный спектр и статистика в экспериментальном спектре не позволяют выявить аналогичные парциальные спектры ионов  $\text{Fe}^{4+}$ , которые различаются своими сверхтонкими параметрами.

На рис. 3 представлены полученные в результате модельной расшифровки экспериментальных мёссбауэровских спектров зависимости относительных интенсивностей всех парциальных спектров ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$  от температуры вакуумного отжига  $t_{\text{ann}}$ . Как видим, с повышением температуры вакуумного отжига интенсивность парциального спектра, соответствующего  $\text{Fe}^{4+}$ , уменьшается и стремится к нулю при  $t_{\text{ann}} = 650^\circ\text{C}$  (рис. 3, а). С ростом температуры вакуумного отжига происходит также перераспределение вкладов в спектр от различных состояний  $\text{Fe}^{3+}$ . Относительная интенсивность парциального спектра  $I(\text{Fe}^{3+}; 0)$ , соответствующего ионам  $\text{Fe}^{3+}$  со всеми шестью обменными связями  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$  ( $m = 0$ ) заметно растет, а интенсивности парциальных спектров ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с оборванными или ослабленными связями ( $m = 1, 2, 3$ ) падают (рис. 3, б). Наблюдаемое в эксперименте поведение относительных интенсивностей парциальных спектров (рис. 3) указывает на уменьшение количества ионов  $\text{Fe}^{4+}$  в образце и уменьшение вероятности обрыва или ослабления обменных связей  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}$  при вакуумном отжиге. При этом основные изменения происходят в интервале температур 200–400°С. При дальнейшем росте температуры  $t_{\text{ann}}$  изменения замедляются.

Если предположить, что вероятности эффекта Мёссбауэра для ядер  $^{57}\text{Fe}$ , принадлежащих ионам  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ , практически одинаковы, то относительные интенсивности их парциальных спектров позволяют определить для каждого образца не только число ионов  $\text{Fe}^{4+}$  ( $y = I(\text{Fe}^{4+})$ ), но и для заданного замещения ионов  $\text{La}^{3+}$  ионами  $\text{Sr}^{2+}$  ( $x$ ) число кислородных вакансий ( $\gamma = (x - y)/2$ ) и число анионов  $\text{O}^{2-}$  ( $3 - \gamma$ ) на формульную единицу (1). На рис. 4, а представлены зависимости от температуры отжига  $t_{\text{ann}}$  числа кислородных вакансий ( $\gamma$ ) и ионов кислорода ( $3 - \gamma$ ) на формульную



**Рис. 3.** Зависимости от температуры отжига  $t_{\text{ann}}$  относительных интенсивностей парциальных спектров: всех ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и ионов  $\text{Fe}^{4+}$  (a), а также ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , в ближайшем окружении которых произошло  $m = 0, 1, 2, 3$  или обрывов, или ослаблений обменных связей (b).



**Рис. 4.** Зависимости от температуры отжига  $t_{\text{ann}}$  числа кислородных вакансий ( $\gamma$ ) и числа ионов кислорода ( $3 - \gamma$ ) на формульную единицу замещенного феррита лантана (a), а также вероятностей появления в ближайшем окружении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  кислородных вакансий ( $p(\square)$ ), ионов  $\text{Fe}^{4+}$  ( $p(\text{Fe}^{4+})$ ), или кислородных вакансий, или ионов  $\text{Fe}^{4+}$  ( $p(\square \vee \text{Fe}^{4+})$ ).

единицу исследованного замещенного феррита лантана  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$ . Как видим, с повышением температуры вакуумного отжига число вакансий в образце растет (от  $0.083 \pm 0.005$  до  $0.162 \pm 0.004$ ) и соответственно этому число анионов  $\text{O}^{2-}$  падает (от  $2.917 \pm 0.005$  до  $2.837 \pm 0.004$ ).

Если предположить случайное распределение кислородных вакансий и ионов  $\text{Fe}^{4+}$  по своим кристаллографическим позициям, то вероятности появления в ближайшем анионном окружении  $\text{Fe}^{3+}$  кислородной вакансии ( $p(\square)$ ) и в катионном окружении  $\text{Fe}^{3+}$  иона  $\text{Fe}^{4+}$  ( $p(\text{Fe}^{4+})$ ) будут равны

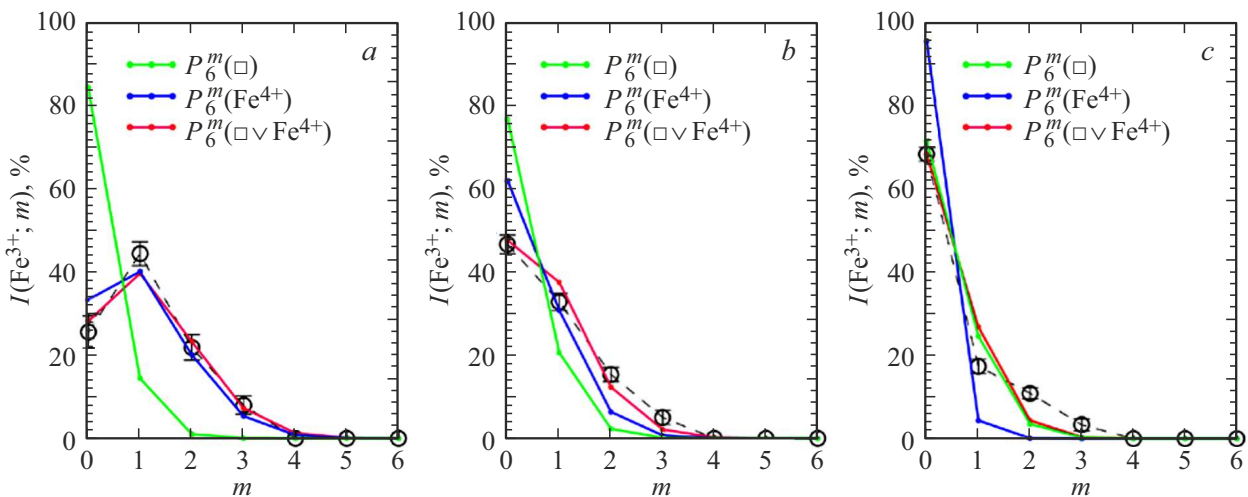
$$p(\square) = \gamma/3 = (x - y)/6, \tag{4}$$

$$p(\text{Fe}^{4+}) = x - 2\gamma = y. \tag{5}$$

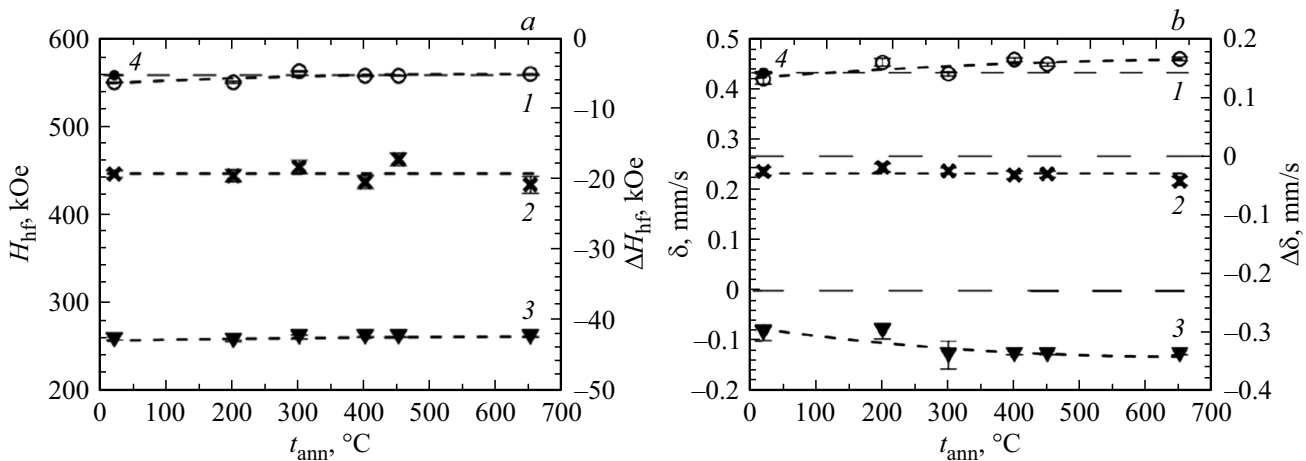
При этом вероятность появления или кислородной вакансии, или иона  $\text{Fe}^{4+}$ , т.е. или обрыва, или ослабления обменных связей  $p(\square \vee \text{Fe}^{4+})$ , будет

$$p(\square \vee \text{Fe}^{4+}) = p(\square) + p(\text{Fe}^{4+}) - p(\square)p(\text{Fe}^{4+}) = x/6 + y5/6 - xy/6 + y^2/6. \tag{6}$$

Воспользовавшись полученной в результате модельной расшифровки относительной интенсивностью парциального спектра иона  $\text{Fe}^{4+}$  ( $I(\text{Fe}^{4+})$ ) и заданным при синтезе числом ионов  $\text{Sr}^{2+}$  ( $x$ ), можно определить вероятности  $p(\square)$ ,  $p(\text{Fe}^{4+})$  и  $p(\square \vee \text{Fe}^{4+})$ , зависимости которых от температуры вакуумного отжига представлены на рис. 4, b. На рисунке видно, что, общая вероятность или обрыва, или ослабления обменной связи



**Рис. 5.** Зависимости относительных интенсивностей  $I(\text{Fe}^{3+}; m)$  (светлые кружки, соединенные штриховыми линиями) парциальных спектров атомов  $\text{Fe}^{3+}$  от числа  $m$  обрывов или ослаблений обменных связей, вызванных появлением или кислородных вакансий, или ионов  $\text{Fe}^{4+}$ , для образцов  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$ : синтезированного (a) и отожженных в вакууме при температурах 300 (b) и 650°C (c). На рисунках изображены также биномиальные распределения, учитывающие появление: только кислородных вакансий ( $P_6^m(\square)$ ), только ионов  $\text{Fe}^{4+}$  ( $P_6^m(\text{Fe}^{4+})$ ), или кислородных вакансий, или ионов ( $P_6^m(\square \vee \text{Fe}^{4+})$ ).



**Рис. 6.** Зависимости от температуры вакуумного отжига  $t_{\text{ann}}$  сверхтонких параметров парциальных спектров ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ :  $H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+}; 0)$ ,  $\Delta H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+})$ ,  $H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{4+})$  (a) и  $\delta(\text{Fe}^{3+}; 0)$ ,  $\delta(\text{Fe}^{3+})$ ,  $\delta(\text{Fe}^{4+})$  (b). 1 —  $H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+}; 0)$ ,  $\delta(\text{Fe}^{3+}; 0)$ ; 2 —  $\Delta H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+})$ ,  $\Delta \delta(\text{Fe}^{3+})$ ; 3 —  $H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{4+})$ ,  $\delta(\text{Fe}^{4+})$ ; 4 —  $H_{\text{hf}}(\text{LaFeO}_3)$ ,  $\delta(\text{LaFeO}_3)$ .

за счет уменьшения в образце ионов  $\text{Fe}^{4+}$  падает с увеличением температуры вакуумного отжига, несмотря на рост вероятности появления кислородных вакансий, т.е. обрыва обменной связи. Следует отметить, что при малых температурах отжига  $t_{\text{ann}}$  основную роль в изменении парциальных спектров  $\text{Fe}^{3+}$  играет ослабление обменных связей, вызванное наличием ионов  $\text{Fe}^{4+}$ , а при высоких температурах  $t_{\text{ann}}$  — обрыв обменных связей из-за наличия кислородных вакансий.

На рис. 5 представлены зависимости относительных интенсивностей  $I(\text{Fe}^{3+}; m)$  парциальных спектров ионов  $\text{Fe}^{3+}$  от числа  $m$  или обрывов, или ослаблений обменных связей, вызванных появлением или кислородных вакансий, или ионов  $\text{Fe}^{4+}$  в ближайшем окружении ионов

$\text{Fe}^{3+}$ , для синтезированного и отожженных в вакууме образцов. На рисунке изображены также рассчитанные в соответствии с (4)–(6) биномиальные распределения, учитывающие появление: только кислородных вакансий ( $P_6^m(\square)$ ), только ионов  $\text{Fe}^{4+}$  ( $P_6^m(\text{Fe}^{4+})$ ), или кислородных вакансий, или ионов  $\text{Fe}^{4+}$  ( $P_6^m(\square \vee \text{Fe}^{4+})$ ).

Видно, что зависимости относительных интенсивностей  $I(\text{Fe}^{3+}; m)$  парциальных спектров ионов  $\text{Fe}^{3+}$  хорошо описываются рассчитанными из интенсивностей парциальных спектров ионов  $\text{Fe}^{4+}$  биномиальными распределениями, когда учтены предполагаемые эквидистантные изменения сверхтонкого магнитного поля  $H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+}; m)$  (2) и сдвига спектра  $\delta(\text{Fe}^{3+}; m)$  (3), вызванные как обрывом обменных связей из-за наличия

кислородных вакансий, так и ослаблением этих связей из-за наличия ионов  $\text{Fe}^{4+}$ . Каждый из этих механизмов в отдельности не описывает экспериментально наблюдаемое распределение интенсивностей парциальных спектров ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 5).

Предполагая аддитивность изменения сверхтонкого поля и изомерного сдвига парциальных спектров ионов  $\text{Fe}^{3+}$  при увеличении числа  $m$  обрывов или ослаблений обменных связей (см. (2) и (3)), из модельной расшифровки спектров определены значения  $H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+}; 0)$  и  $\delta(\text{Fe}^{3+}; 0)$  для парциального спектра ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с шестью обменными связями  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ , а также изменения сверхтонкого поля  $\Delta H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+})$  и изомерного сдвига  $\Delta\delta(\text{Fe}^{3+})$  при обрыве, или ослаблении одной обменной связи для всех исследованных образцов замещенного феррита лантана (рис. 6).

Полученные сверхтонкие параметры парциальных спектров для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$  слабо зависят от температуры вакуумного отжига (рис. 6). При этом значения  $H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+}; 0)$  и  $\delta(\text{Fe}^{3+}; 0)$  близки к соответствующим значениям поля  $H_{\text{hf}}$  и сдвига  $\delta$  для незамещенного феррита  $\text{LaFeO}_3$ , в котором все ионы  $\text{Fe}^{3+}$  участвуют во всех 6 обменных связях  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ . Обрыв или ослабление одной обменной связи приводит к уменьшению как сверхтонкого магнитного поля в среднем на  $19.2 \pm 0.4 \text{ kOe}$ , так и изомерного сдвига в среднем на  $0.029 \pm 0.003 \text{ mm/s}$ . Что касается квадрупольных смещений компонент парциальных спектров  $\epsilon$ , то их средние значения оказались небольшими и отрицательными:  $-0.01 \pm 0.01 \text{ mm/s}$  для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $-0.02 \pm 0.02 \text{ mm/s}$  для ионов  $\text{Fe}^{4+}$ .

## 4. Заключение

Методом мёссбауэровской спектроскопии при низкой температуре подробно изучены валентные состояния атомов железа и образование кислородных вакансий в замещенном ортоферрите  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$  с постепенным удалением кислорода при вакуумной термообработке. Показано, что с понижением температуры измерения усредненно-валентное состояние не обнаруживается. Это свидетельствует о замораживании процесса электронного переноса между ионами железа. Сверхтонкие параметры парциальных мёссбауэровских спектров, полученные в результате их модельной расшифровки, дают основание заключить, что один из них, с наименьшим изомерным сдвигом и сверхтонким магнитным полем, принадлежит ионам  $\text{Fe}^{4+}$ , а остальные — ионам  $\text{Fe}^{3+}$ . Наличие в спектрах нескольких зеемановских секстетов, относящихся к ионам  $\text{Fe}^{3+}$ , обусловлено появлением кислородных вакансий и ионов  $\text{Fe}^{4+}$  в ближайшем ионном окружении атомов железа в замещенном феррите лантана. Появление кислородной вакансии обрывает обменную связь  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}$ , что приводит к уменьшению сверхтонкого магнитного поля  $H_{\text{hf}}$  и изменению изомерного сдвига спектра. Появление

иона  $\text{Fe}^{4+}$  в ближайшем катионном окружении иона  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к ослаблению обменной связи  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}$  и соответственно к уменьшению поля. С повышением температуры вакуумного отжига общая вероятность или обрыва, или ослабления обменной связи падает, при этом число атомов  $\text{Fe}^{4+}$  уменьшается, а число кислородных вакансий в образце увеличивается. При малых температурах отжига основную роль в изменении парциальных спектров  $\text{Fe}^{3+}$  играет ослабление обменных связей, вызванное наличием ионов  $\text{Fe}^{4+}$ , а при высоких температурах — обрыв обменных связей из-за наличия кислородных вакансий. В результате модельной расшифровки мёссбауэровских спектров определены количества кислородных вакансий и ионов  $\text{Fe}^{4+}$  для всех образцов в зависимости от температуры вакуумного отжига. Полученные данные об относительных интенсивностях парциальных спектров различных ионов железа подтверждают правильность сделанного в работе предположения о случайном распределении кислородных вакансий и ионов  $\text{Fe}^{4+}$  по своим кристаллографическим позициям в структуре замещенного ортоферрита  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$ .

## 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] M.B. Salamon, M. Jaime. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001). <https://doi.org/10.1103/REVMODPHYS.73.583>
- [2] Y. Tokura. *Contribution to Colossal Magnetoresistance Oxides* / Ed. Y. Tokura. Gordon & Breach, London (1999).
- [3] E.A. Tugova, V.F. Popova, I.A. Zvereva, V.V. Gusarov. *Phys. Chem.* **32**, 674 (2006). <https://doi.org/10.1134/S1087659606060137>
- [4] S. Petrovic, A. Terlecki, L. Karanovic, P. Kirilov-Stefanov, M. Zduji, V. Dondur, D. Paneva, I. Mitov, V. Rakic. *Appl. Catal. B Environ* **79**, 186 (2008). <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2007.10.022>
- [5] S.N. Tijare, M.V. Joshi, P.S. Padole, P.A. Mangrulkar, S. Rayalu, N.K. Labhsetwar. *Int. J. Hydrogen Energ.* **37**, 10451 (2012). <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2012.01.120>
- [6] Z. Wei, Y. Xu, H. Liu, C. Hu, J. Hazard. *Mater.* **165**, 1056 (2009). <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.10.086>
- [7] J. Faye, A. Bayleta, M. Trentesauxb, S. Royera, F. Dumeignil, D. Duprez, S. Valange. *Appl. Catal. B Environ* **126**, 134 (2012). <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2012.07.001>
- [8] J.B. Yang, W.B. Yelon, W.J. James, Z. Chu, M. Kornecki, Y.X. Xie, X.D. Zhou, H.U. Anderson, Amish G. Joshi, S.K. Malik. *Phys. Rev. B* **66**, 184415 (2002). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.184415>
- [9] J.B. Goodenough. *Magnetism and Chemical Bond* / Ed. F. Albert Cotton. Interscience, London (1963).

- [10] 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).  
<https://doi.org/10.1016/JJMMM.2018.07.040>
- [11] U. Shimony, J.M. Knudsen. *Phys. Rev. B* **144**, 361 (1966).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.144.361>
- [12] M. Takano, J. Kawachi, N. Nakanishi, Y. Takeda. *J. Solid State Chem.* **39**, 75 (1981).  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90304-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90304-2)
- [13] S.E. Dann, D.B. Currie, M.T. Weller, M.F. Thomas, A.D. Al-Rawwas. *J. Solid State Chem.* **109**, 134 (1994).  
<https://doi.org/10.1006/JSSC.1994.1083>
- [14] A.D. Al-Rawwas, C.E. Johnson, M.F. Thomas, S.E. Dann, M.T. Weller. *Hyperfine Interact.* **93**, 1521 (1994).  
<https://doi.org/10.1007/BF02072903>
- [15] V. Sedykh, O. Rybchenko, V. Rusakov, S. Zaitsev, O. Barkalov, E. Postnova, T. Gubaidulina, D. Pchelina, V. Kulakov. *J. Phys. Chem. Solids* **171**, 111001 (2022).  
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.111001>
- [16] В.Д. Седых, О.Г. Рыбченко, А.Н. Некрасов, И.Е. Конева, В.И. Кулаков. *ФТТ* **61**, 6, 1162 (2019).  
DOI: 10.21883/FTT.2019.06.47694.372
- [17] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. *AIP Conf. Proceed.* **1489**, 178 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4759488>
- [18] J.C. Grenier, F.M. Pouchar. *Mater. Res. Bull.* **17**, 55 (1982).  
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(82\)90183-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(82)90183-0)
- [19] G.A. Sawatzky, F. van der Woude. *J. Phys. Colloq.* **35**, 47 (1974).
- [20] В.И. Николаев, В.С. Русаков. Мёссбауэровские исследования ферритов. Изд-во МГУ, М. (1985). 224 с.

*Редактор Ю.Э. Китаев*