

13,07

Влияние температуры вакуумного отжига на структуру, кислородные вакансии и локальные состояния атомов Fe в феррите $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-\gamma}$

© В.Д. Седых¹, О.Г. Рыбченко^{1,2}, В.С. Русаков³, Т.В. Губайдулина³, М.Е. Мацнев³,
М.В. Воронин⁴, Е.А. Першина¹, А.А. Топоркова¹,
А.И. Иванов¹, В.И. Кулаков¹

¹ Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН,
Черноголовка, Россия

² Национальный исследовательский университет „Высшая школа экономики“,
Москва, Россия

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

⁴ Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: sedykh@issp.ac.ru

Поступила в Редакцию 22 мая 2026 г.

В окончательной редакции 28 мая 2026 г.

Принята к публикации 3 июня 2026 г.

Проведены исследования структурных изменений, локальных состояний атомов Fe и кислородных вакансий в феррите $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-\gamma}$ в зависимости от вакуумного отжига в интервале температур 200–650 °С с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и мёссбауэровской спектроскопии. Поликристаллический образец синтезирован на воздухе методом золь-гель при температуре 1200 °С. На основании полученных экспериментальных данных показано изменение размера микрочастиц феррита и выявлен процесс перестройки его структуры в ходе вакуумного отжига, проанализирована зависимость этих процессов от температуры отжига. В мёссбауэровских спектрах исходно-синтезированного и отожженных в вакууме образцов феррита $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-\gamma}$ обнаружено наличие трех вкладов: парамагнитного типа в виде квадрупольного дублета, магнитно-расщепленного вклада с широким набором сверхтонких магнитных полей и двух зеемановских секстетов, аналогичных структурно упорядоченной фазе типа фазы Гренье. Проанализировано изменение этих вкладов при вакуумном отжиге.

Ключевые слова: ортоферриты, валентные состояния атомов железа, кислородные вакансии.

DOI: 10.61011/FTT.2026.06.63579.9905

1. Введение

В прикладном аспекте перовскитоподобные соединения с гетеровалентным замещением типа $R_{1-x}A_x\text{BO}_{3-\gamma}$ (где R — редкоземельный элемент, A — щелочноземельный элемент (Ba, Ca, или Sr), B — переходный металл (Fe, Mn, Co или Ni)) являются перспективными материалами благодаря своим необычным электрическим, магнитным, каталитическим и др. свойствам. Они могут использоваться в качестве электродов топливных элементов, катализаторов, газовых сенсоров, оптоэлектронных приборов и приборов магнитной памяти [1–6]. Ионы переходных металлов (B) в таких соединениях имеют смешанное валентное состояние, которое образуется для компенсации зарядового дисбаланса. Оно может появляться при замещении трехвалентного элемента (R) двухвалентным (A) [7]. Кислородная нестехиометрия обеспечивает высокую ионную проводимость по кислороду.

Ортоферриты в основном являются антиферромагнетиками. Антиферромагнетизм есть результат сверхобменного взаимодействия между катионами Fe^{3+} через кислород: $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ [8]. В замещенных ортоферритах появление ионов Fe^{4+} приводит к ослаблению антиферромагнитного взаимодействия. Большинство необычных свойств ортоферритов связано с наличием четырехвалентных ионов железа и кислородных вакансий, содержание и однородность распределения которых, в свою очередь, зависит от ряда факторов: типа и доли замещающего лантан элемента, условий синтеза и последующих термических обработок. Для управления соотношением валентных состояний $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{4+}$, вплоть до полного перехода Fe^{4+} в Fe^{3+} , эффективно использовать вакуумный отжиг, позволяющий варьировать содержание вакансий. После отжига при температуре, обеспечивающей переход всего Fe^{4+} в состояние Fe^{3+} , в решетке остается только кислород, количество которого определяется, в соответствии с зарядовым балансом, исключительно долей замещающего элемента [9].

В замещенных ортоферритах лантана важную роль в формировании той или иной кристаллической решетки может играть разница в ионных радиусах La и замещающего элемента. Замещение La приводит к изменению объема элементарной ячейки в фазах перовскитного типа, может вызывать заметные искажения кристаллической решетки, а также приводить к формированию слоистых упорядоченных фаз. Эти факторы существенно влияют на свойства ферритов. В наших работах [9–12] были подробно изучены особенности структуры, в том числе на локальном уровне, а также магнитные свойства ортоферритов системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$, в которой ионный радиус замещающего элемента больше, чем у лантана (1.44 Å для Sr^{2+} , 1.36 Å для La^{3+} [13]). В нашей работе [14] была исследована зависимость кристаллической структуры $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$, содержания кислорода, а также валентных состояний и локального окружения ионов Fe от доли Ca x ($x = 0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$), у которого ионный радиус (1.34 Å) меньше, чем у лантана; также были изучены их изменения после вакуумного отжига при температуре 650 °C, при которой Fe^{4+} полностью переходит в Fe^{3+} . Обнаружено, что при составе $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-y}$ проявляются характерные особенности структуры и свойств, например, феррит такого состава в исходно-синтезированном состоянии имеет максимальное количество ионов Fe^{4+} (~ 21 %).

В настоящей работе, в продолжение исследований, проведенных в [14], изучены процессы изменения структуры и валентных состояний ионов Fe в замещенном феррите лантана $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-y}$ в ходе вакуумных отжигов при различных температурах в интервале 200–650 °C и проанализирована их зависимость от температуры отжига.

2. Эксперимент

Поликристаллический образец оксида $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-y}$ был получен глицин-нитратным методом с использованием $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (химической чистоты, ХЧ), $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics, 99+ %) и глицина (> 99.5 %) в качестве исходных компонентов. Подробности синтеза образца приведены в работе [14]. Финальный отжиг при синтезе проводился на воздухе при 1200 °C с изотермической выдержкой 25 h. После синтеза образец разделялся на части, и каждая часть отжигалась в вакууме 10^{-3} Торг при определенной температуре в течение 4 h. Использовались следующие температуры отжига: 200, 300, 400, 450, 550, 650 °C.

Морфологию, средний размер частиц и их распределение по размерам исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Образцы для электронной микроскопии готовили следующим образом: исследуемые порошки размешивали без нагрева в спирте при помощи ультразвукового воздействия в течение 2 min. Полученную суспензию переносили на мед-

ные сетки для ПЭМ с напыленной тонкой углеродной поддерживающей пленкой. Исследование проводилось при 200 kV. Средний размер частиц проводился по светлопольным ПЭМ-изображениям; в расчёте по каждому образцу использовалось не менее 120 частиц. Проверка элементного состава изучаемых частиц проводилась при помощи картирования в ПЭМ (TEM-EDS).

Рентгеновские исследования поликристаллических образцов проводились при комнатной температуре на дифрактометре Rigaku SmartLab SE с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Для проведения фазового анализа и определения структурных параметров использовались программы Powder Cell 2.4 и Match3.

Мёссбауэровские измерения поликристаллических образцов выполнены при комнатной температуре на спектрометре CM 1101, работающем в режиме постоянного ускорения. В эксперименте использовался радиоактивный источник ^{57}Co (Rh). Обработка и анализ спектров проводились методами модельной расшифровки и восстановления распределения сверхтонких параметров спектра с помощью программы SpectrRelax [15].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Результаты просвечивающей электронной микроскопии

Согласно литературным данным, в ортоферрите $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$, в зависимости от метода синтеза, температуры синтеза, термообработки и пр. можно получать широкий набор размеров частиц — от десятка нанометров до десятка микрон [16–19].

На рис. 1, а приведено ПЭМ-изображение типичных частиц в исходно-синтезированном порошке образца $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-y}$. Анализ полученных изображений показал наличие в структуре только крупных частиц произвольной формы. Дифракционные картины, полученные от таких частиц (рис. 1, а, вставка), содержат отдельные упорядоченные точечные рефлексы, что соответствует монокристаллической структуре наблюдаемых частиц. В случае наличия только монокристаллических частиц в образце расчет среднего размера можно проводить по светлопольным изображениям. Согласно проведенному расчету, средний размер частиц в исходном образце составил около 1.2 μm . При этом распределение частиц по размерам имеет бимодальный вид, приведенный на рис. 1, б, и свидетельствует о наличии двух преобладающих размеров частиц: небольших (0.2–0.5 μm) и крупных (1–3 μm).

Дополнительно было проведено картирование наблюдаемых частиц методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в ПЭМ (TEM-EDS). Его результаты представлены на рис. 2. Оно показывает достаточно однородное распределение каждого элемента (La, Ca, Fe и O) в наблюдаемых частицах.

Аналогичные данные были получены и для образцов после двух вакуумных отжигов: при 400 и 650 °C.

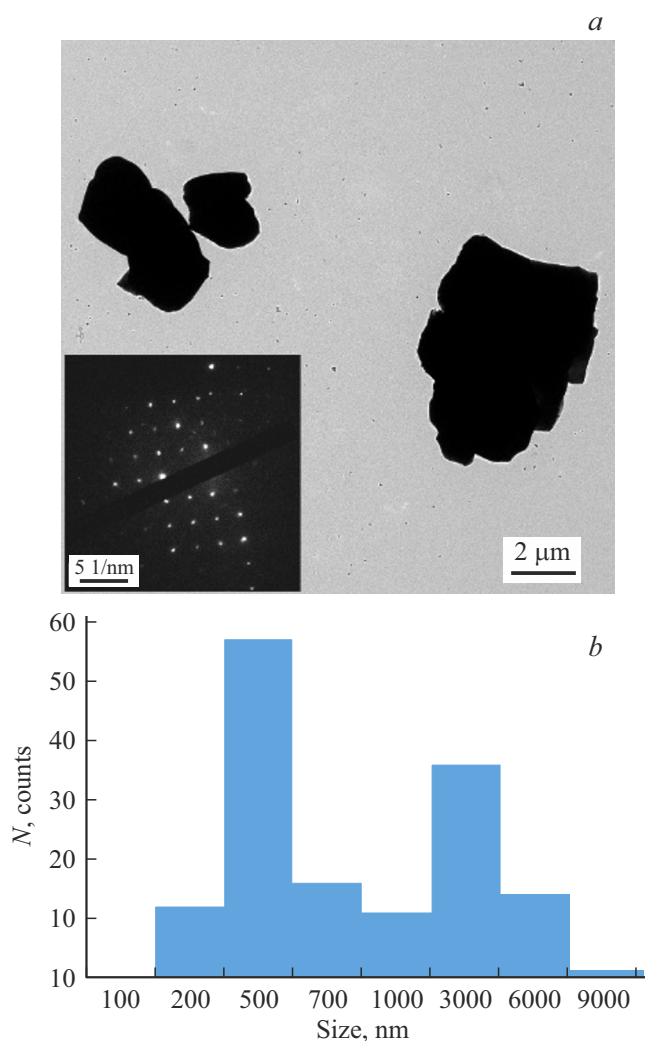


Рис. 1. а) ПЭМ-изображение и дифракционная картина и б) распределение по размерам типичных частиц в исходном образце $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-\gamma}$. Средний размер частиц составляет $1.2\text{ }\mu\text{m}$.

На рис. 3, а приведено ПЭМ-изображение типичных частиц для образца после отжига при 400°C . По данным ПЭМ, так же, как и в исходном образце, в структуре присутствуют только целые частицы, форма произвольная. Средний размер наблюдаемых частиц по ПЭМ-изображениям составил около $0.9\text{ }\mu\text{m}$. Дифракционные картины, полученные от типичных частиц (рис. 3, а, вставка), иллюстрируют дифракционную картину от монокристаллической структуры. Распределение частиц по размерам имеет бимодальный вид (рис. 3, б). Видно, что соотношение выделенных мод существенно отличается от картины в исходном образце: значительно преобладают размеры в диапазоне $0.2\text{--}0.5\text{ }\mu\text{m}$ и присутствует небольшая доля частиц крупного размера (свыше $0.5\text{ }\mu\text{m}$). Также важно отметить, что в данном образце присутствует небольшое количество частиц размером до 100 nm , чего не наблюдалось ни в исходном образце,

ни в образце после отжига при более высокой температуре. По данным рентгенофазового анализа, данный образец содержит смесь фаз. Возможно, разные моды в наблюдаемом распределении относятся к разным фазам, сформированным в образце.

Структура образца после отжига при таком же времени, но большей температуре 650°C приведена на рис. 4, а. По данным ПЭМ, в структуре присутствуют только большие частицы неправильной формы. Средний размер наблюдаемых частиц по ПЭМ-изображениям составил около $1.7\text{ }\mu\text{m}$. Дифракционные картины от типичных частиц получить не удалось вследствие большого размера частиц, критичного для данного вида исследования. Распределение частиц по размерам в данном образце снова имеет бимодальный вид (рис. 4, б). Наблюдаемое распределение по размерам иллюстрирует наличие двух преобладающих размеров частиц: небольших ($0.2\text{--}0.5\text{ }\mu\text{m}$) и крупных ($1\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$). При этом соотношение этих мод близко друг к другу, тогда как в исходном образце количество меньших частиц было практически вдвое больше.

Как будет показано в разделе 3.2, в ходе вакуумного отжига происходит структурное превращение; температуры его наиболее интенсивного протекания — $300\text{--}400^\circ\text{C}$. Вероятно, с этим фактом связано уменьшение среднего размера частиц в образце, отожженном при 400°C . При более высокой температуре (650°C) за то же самое время отжига превращение полностью заканчивается и происходит укрупнение частиц.

3.2. Рентгенофазовый анализ

Рентген-дифракционные исследования проводились на исходно-синтезированном и всех отожженных в интервале температур $200\text{--}650^\circ\text{C}$ образцах. Рентгеновские спектры исходного и отожженных при 400 и 650°C образцов приведены на рис. 5.

Дифрактограмма исходного образца может быть интерпретирована как смесь двух фаз — основной ромбической $Pnma$ и небольшого количества фазы Гренье. Погрешность в определении доли фазы Гренье, по причине малого количества интенсивных линий и частичного их наложения на линии других фаз, может достигать $3\text{--}4\%$. Кристаллическая решетка $Pnma$ близка к перовскитной кубической $Pm\bar{3}m$, дифракционные картины этих двух фаз очень похожи, и их основные интенсивные линии накладываются. Прямым дифракционным доказательством присутствия фазы $Pnma$ является наличие дополнительных, по сравнению с $Pm\bar{3}m$, слабых линий, например, (111) , (210) и т.д., которые есть на дифрактограмме исходного образца.

Возможна также интерпретация рентгеновского спектра исходного образца в предположении трехфазной смеси, то есть с наличием дополнительно некоторой доли кубической фазы $Pm\bar{3}m$; такой расчет дает немного лучший результат. Однако поскольку никакого независимого свидетельства наличия кубической фазы в

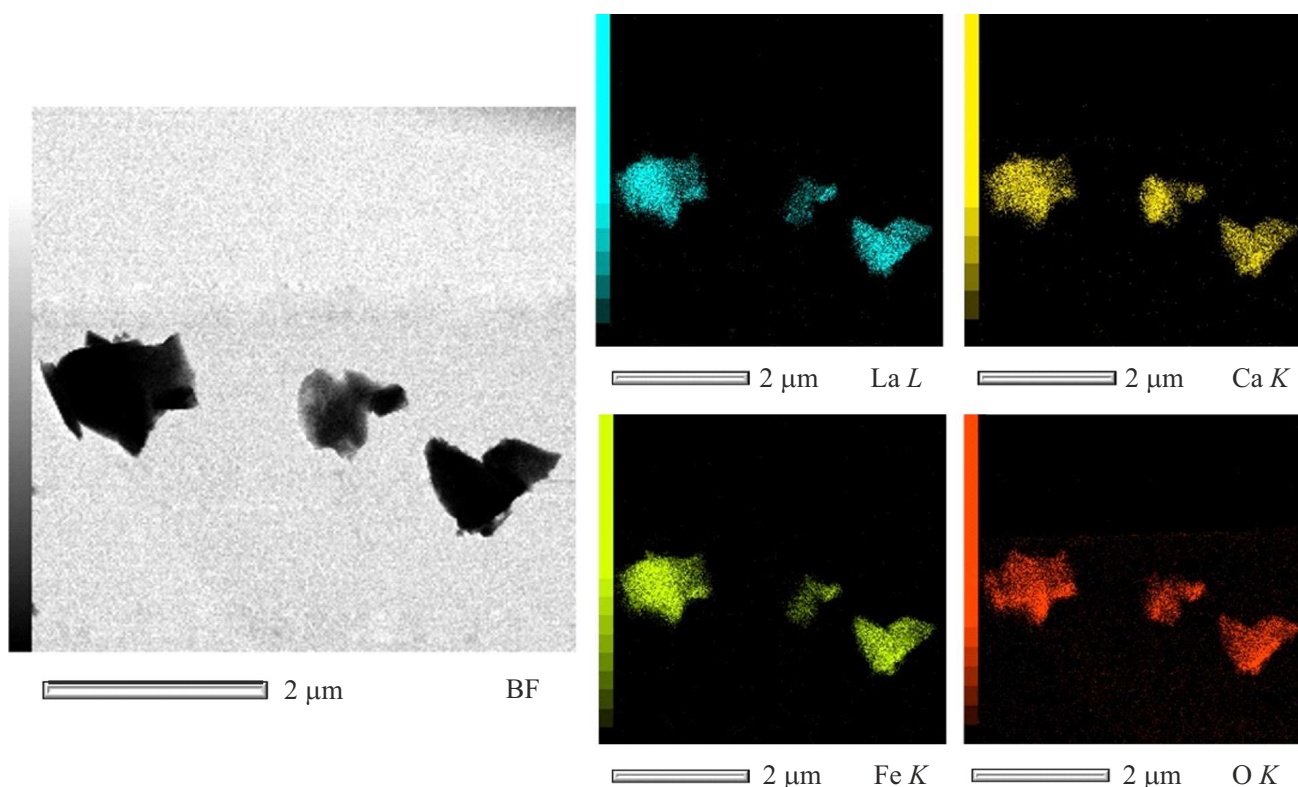


Рис. 2. Картина распределения элементов методом TEM-EDS в типичных частицах в исходном образце $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-\gamma}$.

исходном образце нет, а количественный фазовый анализ в этом случае дает большую погрешность, мы ограничиваемся двухфазной интерпретацией.

В ходе вакуумного отжига происходит изменение дифракционной картины образцов, которое проявляется в кооперативном смещении линий основной фазы и уменьшении интенсивности дополнительных рефлексов вплоть до полного их исчезновения. Основная фаза в образце после вакуумного отжига при максимальной температуре 650°C хорошо описывается перовскитной кубической решеткой ($Pm\bar{3}m$). Такие изменения дифракционного спектра свидетельствуют о том, что в образце происходит сложный процесс перестройки, заключающийся в: 1) общем увеличении объема решетки ортоферрита из-за уменьшения содержания кислорода, 2) $Pm\bar{3}m$ превращении $Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$.

Из литературы [16–19] известно, что структура смешанных ортоферритов лантана-кальция может содержать области, состоящие из разориентированных микроблоков со средним размером в несколько десятков ангстрем и структурой одной или двух разных фаз, характерных для этой системы. Суммарно такие области дают усредненную дифракционную картину перовскитного куба $Pm\bar{3}m$. Таким образом, наблюдаемое превращении $Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$ представляет собой, по-видимому, дробление кристаллитов фазы $Pnma$ на микродомены с кристаллической структурой фаз $Pnma$ и Гренье [19].

Дифрактограммы образцов, отожженных при промежуточных температурах ($200\text{--}550^\circ\text{C}$), содержат, помимо фазы Гренье, одновременно $Pnma$ и $Pm\bar{3}m$ в разном соотношении. На рис. 6 показана зависимость соотношения фаз, присутствующих в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-\gamma}$, от температуры вакуумного отжига. Доля фазы Гренье в процессе отжига увеличивается не более чем на 3%. При этом из-за наложения основных интенсивных линий $Pnma$ и $Pm\bar{3}m$ погрешность в определении доли фаз достаточно велика, и точный количественный фазовый анализ невозможен. Поэтому полученные таким образом характеристики процесса превращения $Pnma$ в $Pm\bar{3}m$ носят скорее качественный характер. Однако можно определить температурный интервал интенсивного протекания процесса — $200\text{--}550^\circ\text{C}$.

Более точно процесс превращения $Pnma \rightarrow Pm\bar{3}m$ можно наблюдать по исчезновению дополнительных рефлексов, характерных для дифрактограммы ромбической фазы, в отличие от $Pm\bar{3}m$, например, (111). На рис. 7 представлена зависимость относительной интенсивности линии (111) ромбической фазы $Pnma$ от температуры вакуумного отжига. Величина интенсивности линии (111) в каждом спектре нормирована на интенсивность 100%-й линии (121) после вычитания фона. Видно, что процесс перестройки структуры начинается уже при температуре выше 200°C и полностью заканчивается при 550°C . Таким образом, образцы, отожженные в

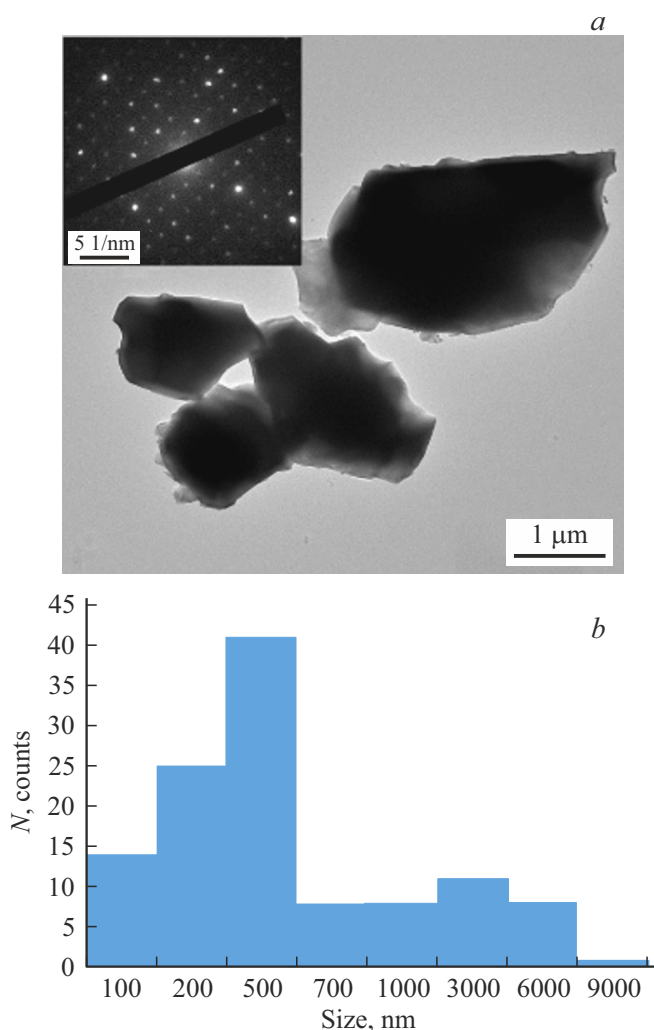


Рис. 3. а) ПЭМ-изображение и дифракционная картина и б) распределение по размерам типичных частиц в образце $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-\gamma}$, отожженном при температуре 400°C в течение 4 h. Средний размер частиц составляет $0.9\ \mu\text{m}$.

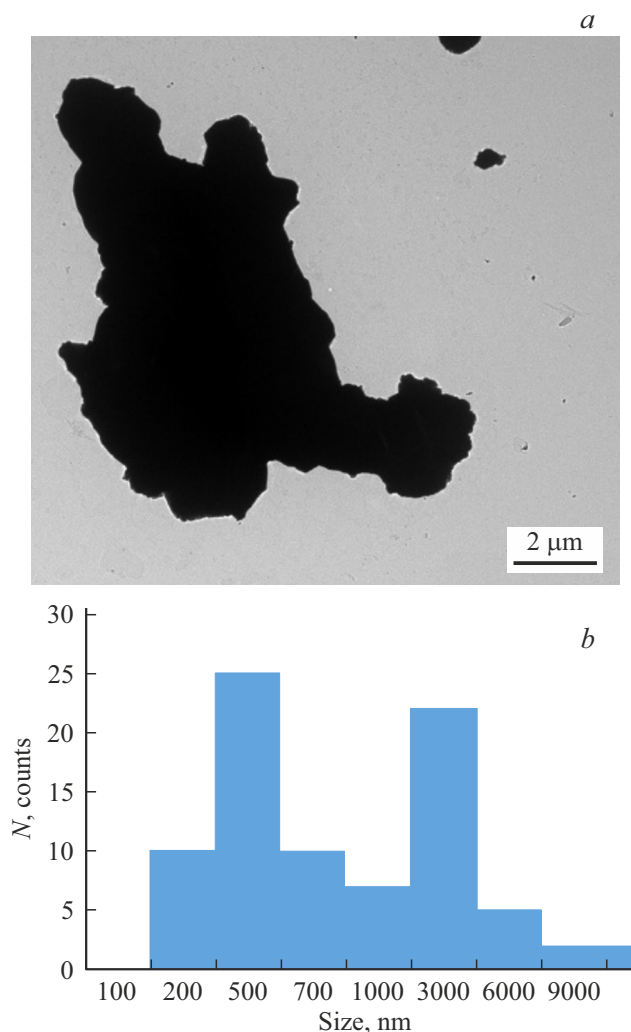


Рис. 4. а) ПЭМ-изображение и б) распределение по размерам типичных частиц в образце $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-\gamma}$, отожженном при температуре 650°C в течение 4 h. Средний размер частиц составляет $1.7\ \mu\text{m}$.

вакууме при 550 и 650°C , содержат две фазы — кубическую $Pm\bar{3}m$ и фазу Гренье.

3.3. Мёссбауэровские данные

Мёссбауэровские спектры, измеренные при комнатной температуре, исходно-синтезированного и отожженных в вакууме в интервале температур 200 – 650°C образцов ортоферрита $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-\gamma}$, а также результаты их обработки представлены на рис. 8. Как видно на рисунке, в общем случае в спектрах наблюдаются три основных вклада: парамагнитного типа в виде квадрупольного дублета, магнитно-упорядоченного вклада, состоящего из двух слабоинтенсивных зеемановских секстетов, и магнитно-расщепленного парциального спектра с широким набором сверхтонких магнитных полей, представленного в виде распределения $p(H_{\text{hf}})$ сверхтонкого магнитного поля H_{hf} с учетом его линейной

корреляции с изомерным сдвигом δ и квадрупольным смещением ϵ .

Наличие в мёссбауэровских спектрах квадрупольного дублета (см. рис. 8) и магнитно-расщепленного парциального спектра с широким набором сверхтонких магнитных полей может быть связано с большим числом ионов Fe^{4+} в ближайшем катионном и кислородных вакансий в ближайшем анионном окружении ионов Fe, которые присутствуют в решетке ромбической фазы $Pnma$. Наличие ионов Fe^{4+} в ближайшем катионном окружении иона Fe^{3+} ослабляет обменную связь, а кислородных вакансий в его ближайшем анионном окружении ее обрывает [20], что приводит к появлению в спектре магнитно-расщепленного парциального спектра с широким набором сверхтонких магнитных полей. При неоднородном распределении большого количества ионов Fe^{4+} и кислородных вакансий в решетке фазы, вероятно, появляются микрообласти с температурой

магнитного упорядочения ниже комнатной температуры, что и объясняет появление в спектрах квадрупольного дублета.

Полученные в результате обработки экспериментальных спектров большие ширины резонансных линий квадрупольного дублета (~ 0.45 mm/s) и парциальных зеемановских секстетов (~ 0.57 mm/s) в распределении сверхтонких магнитных полей могут быть обусловлены несколькими факторами: сильно искаженной структурой, связанной с разницей радиусов ионов La^{3+} и Ca^{2+} , а также с неоднородным распределением элементов в кристаллической решетке, связанным с наличием ионов Fe^{4+} и кислородных вакансий.

На рис. 9 для двух зеемановских секстетов представлены зависимости изомерных сдвигов δ квадрупольных смещений ϵ и сверхтонких магнитных полей H_{hf} от температуры отжига T_{ann} , а для магнитно-расщепленного парциального спектра — средние значения сдвига $\langle\delta\rangle$ и поля $\langle H_{\text{hf}}\rangle$.

Среднее значение изомерного сдвига $\langle\delta\rangle$ магнитно-расщепленного парциального спектра для исходно-синтезированного образца (рис. 9, b) указывает на то, что большая часть ионов Fe в образцах находится в усредненно-валентном состоянии, т.е. имеет дробную степень окисления между $3+$ и $4+$. Это связано с быстрым (с характерным временем $< 10^{-8}$ s) электронным обменом между ионами Fe^{3+} и Fe^{4+} при комнатной температуре, поэтому ионы Fe^{4+} в замещенных ортоферритах не проявляются в виде отдельного парциального спектра в экспериментальных спектрах, измеренных при комнатной температуре [20–22].

Приведенные на рис. 9 значения сверхтонких параметров для двух слабоинтенсивных зеемановских секстетов указывают на то, что в образцах относительно малая часть ионов Fe находится в трехвалентном состоянии с тетраэдрическим Fe^{3+} (Tetra) (секстет с меньшим сдвигом) и октаэдрическим Fe^{3+} (Octa) (секстет с большим сдвигом) кислородным окружением. При этом значения квадрупольного смещения и сверхтонкого магнитного поля для обоих секстетов оказались близкими к характерным значениям для соответствующих парциальных спектров фазы Гренье $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ [14] (см. рис. 9). В работе [23] методом мёссбауэровской спектроскопии показано, что при определенных условиях для ортоферрита состава $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-\gamma}$ соотношение между октаэдрическим и тетраэдрическим кислородным окружением составляет приблизительно 3:1.

Фаза Гренье имеет упорядоченную слоистую структуру, в которой присутствуют только ионы Fe^{3+} , но в двух кислородных окружениях: октаэдрическом Fe^{3+} (Octa) и тетраэдрическом Fe^{3+} (Tetra). Эти слои чередуются в соотношении 2:1, т.е. OOTOOT.... Согласно данным рентгеновской дифракции, во всех образцах присутствует небольшое количество фазы Гренье, к которой, вероятно, и относятся два наблюдаемых в спектрах зеемановских секстета. Однако соотношение интенсивностей этих секстетов в исходном образце $I_{\text{Tetra}}/I_{\text{Octa}} \approx 0.85$

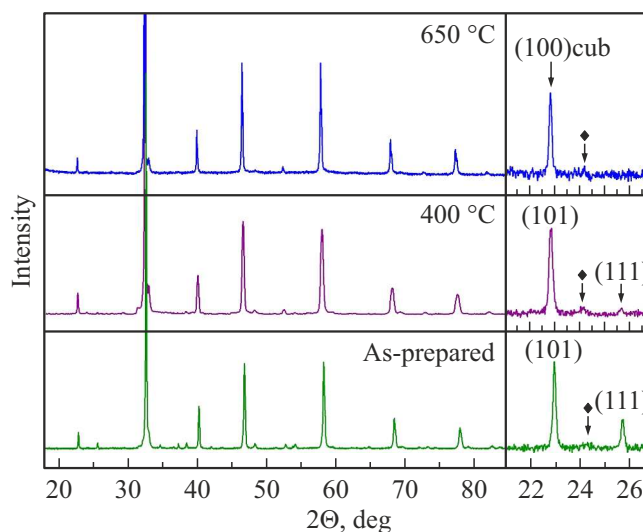


Рис. 5. Дифрактограммы исходного и отожженных при 400 и 650 °C образцов. На вставке показан интервал углов $2\Theta = 20\text{--}28$, содержащий линию (111) *Pnma*. Символом $\blacklozenge$ отмечена линия (111) фазы Гренье.

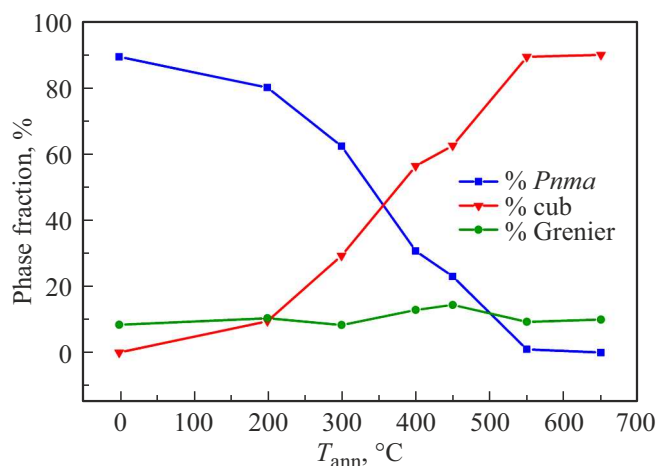


Рис. 6. Зависимость доли фаз от температуры вакуумного отжига T_{ann} в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-\gamma}$.

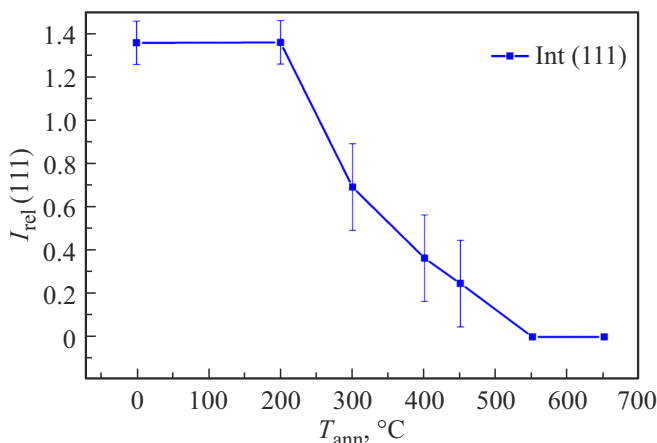


Рис. 7. Зависимость относительной интенсивности линии (111) ромбической фазы *Pnma* от температуры вакуумного отжига T_{ann} в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-\gamma}$.

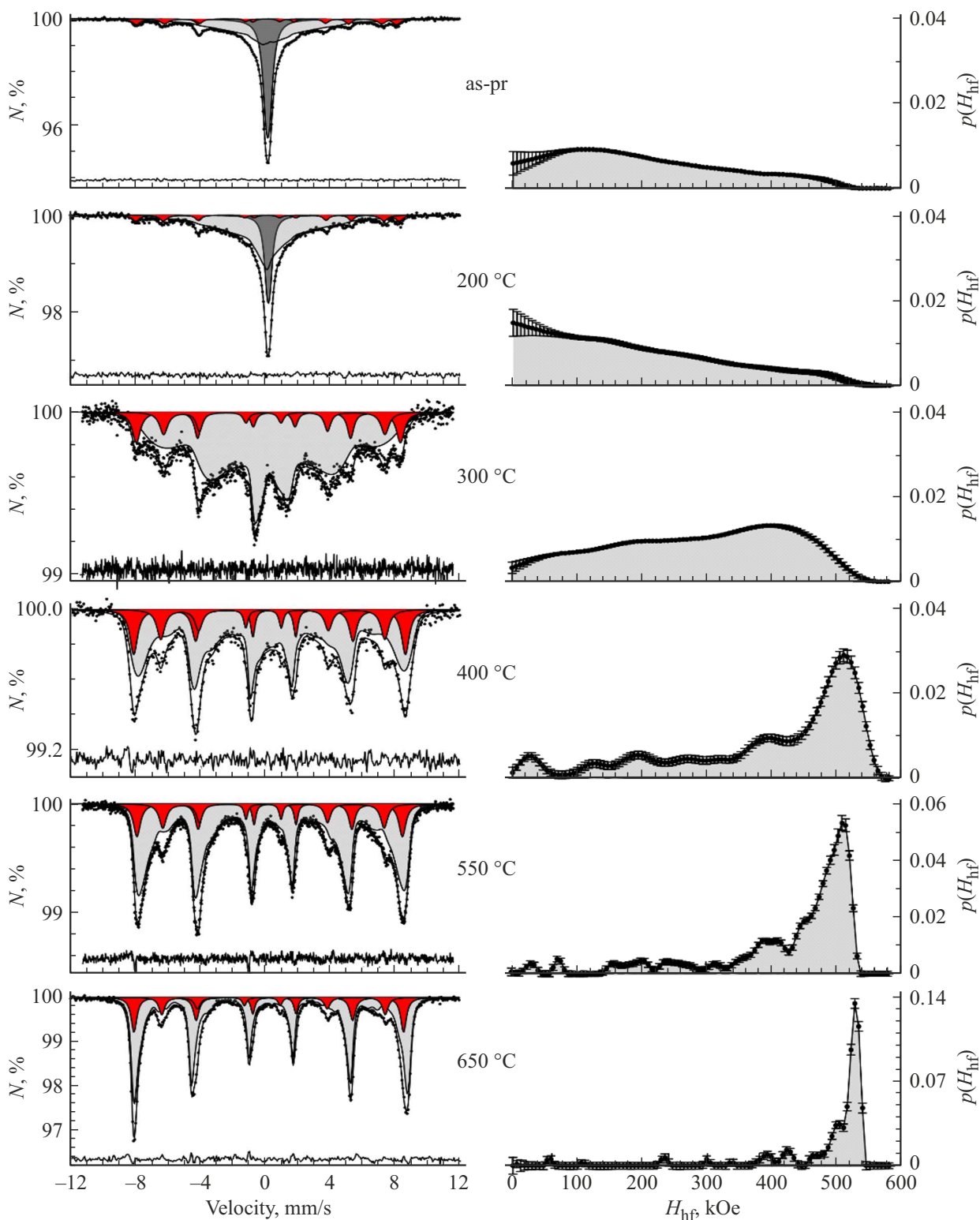


Рис. 8. Результаты обработки мёссбауэровских спектров, измеренных при комнатной температуре, методами восстановления распределения $p(H_{\text{hf}})$ сверхтонкого магнитного поля H_{hf} и модельной расщипки исходно синтезированного (as-pr) и отожженных в вакууме в интервале температур 200–650 °C образцов $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-\gamma}$. Красным цветом представлены два зеемановских секстета, темно-серым — квадрупольный дублет и светло-серым — магнитно-расщепленный парциальный спектр. Разностные спектры приведены внизу каждого экспериментального спектра.

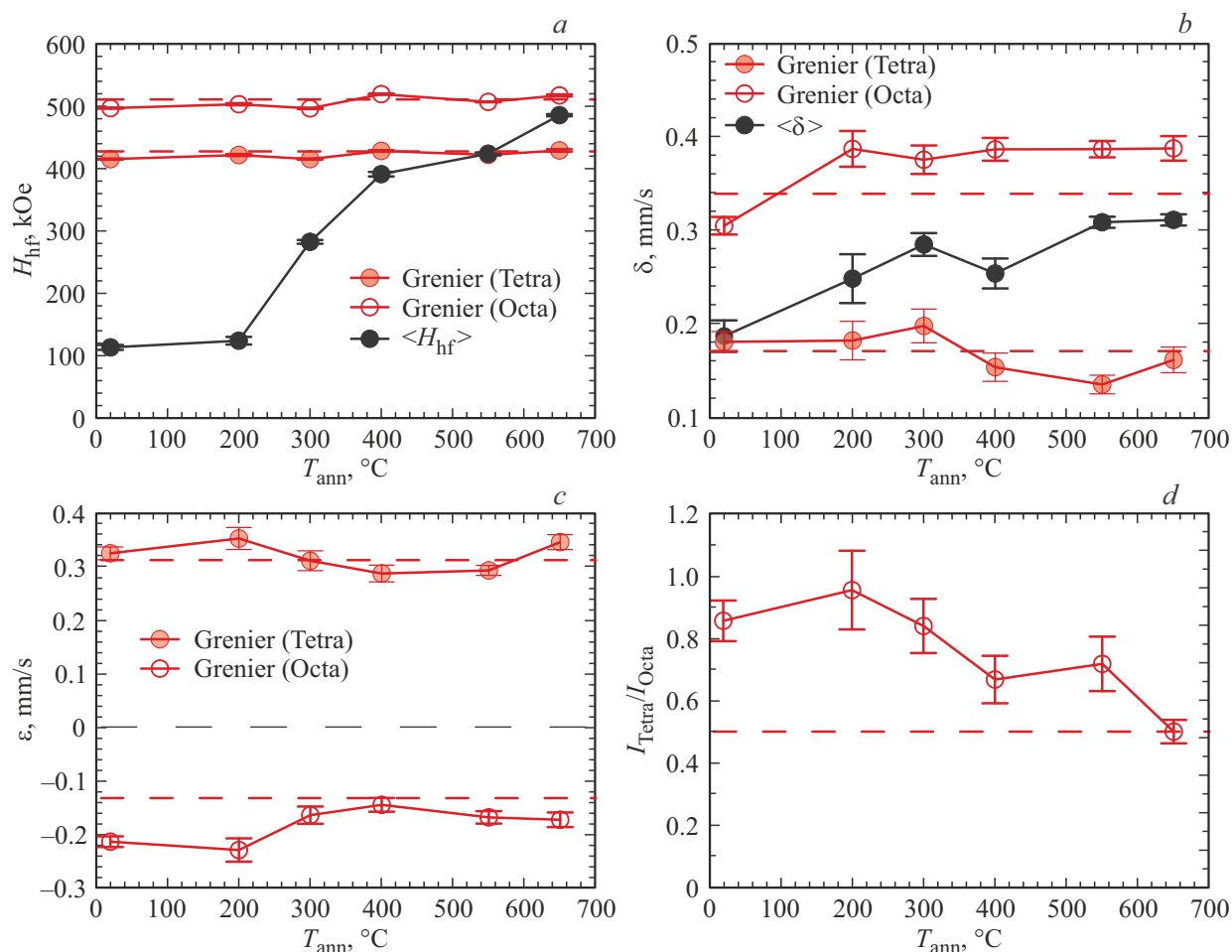


Рис. 9. Зависимости от температуры отжига T_{ann} образца $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-y}$: а) средних значений сверхтонких магнитных полей $\langle H_{\text{hf}} \rangle$ и б) изомерных сдвигов $\langle \delta \rangle$ для магнитно-расщепленного парциального спектра; а) магнитных полей H_{hf} , б) изомерных сдвигов δ и в) квадрупольных смещений ϵ для двух зеемановских секстетов; д) отношения интенсивностей зеемановских секстетов от температуры отжига T_{ann} . Штриховыми красными линиями изображены характерные значения сверхтонких параметров парциальных спектров ионов Fe в тетраэдрических и октаэдрических позициях фазы Гренье $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$ [14].

отличается от характерного для фазы Гренье (0.5). Это можно, по-видимому, объяснить тем, что избыточная часть ионов Fe^{3+} (Tetra), которым соответствует зеемановский секстет с тетраэдрическими параметрами, находится в дефектной структуре основной ромбической фазы $Pnma$. Эта фаза содержит большое количество ионов Fe^{4+} и неупорядоченных вакансий, в результате чего доля правильного октаэдрического окружения ионов Fe в ней мала, и искаженное кислородное окружение вызывает появление магнитно-расщепленного парциального спектра с широким набором сверхтонких магнитных полей. Увеличение температуры отжига с 300 до 650 °C вызывает в дефектной структуре ромбической фазы уменьшение относительного содержания ионов Fe^{4+} , рост количества Fe^{3+} (Octa) и упорядочение кислородных вакансий. Выросшее количество Fe^{3+} (Octa) и добавка доли ионов Fe^{3+} (Tetra) из ромбической фазы приводят к увеличению количества фазы Гренье и, соответственно, уменьшению наблюдаемого

в эксперименте отношения интенсивностей зеемановских секстетов вплоть до значения 0.5, характерного для фазы Гренье (рис. 9, д). Доля ионов Fe^{3+} (Tetra) в дефектной структуре ромбической фазы при этом уменьшается.

С ростом температуры вакуумного отжига происходят значительные изменения как в форме распределения сверхтонких магнитных полей $p(H_{\text{hf}})$ (рис. 8), так и в средних значениях сверхтонкого поля $\langle H_{\text{exthf}} \rangle$ и изомерного сдвига $\langle \delta \rangle$ (см. рис. 9). С ростом температуры отжига средние значения $\langle H_{\text{hf}} \rangle$ и $\langle \delta \rangle$ магнитно-расщепленного парциального спектра монотонно растут, приближаясь к значениям, характерным для ионов Fe^{3+} в неискаженном октаэдрическом кислородном окружении, указывая на то, что количество ионов Fe^{4+} в образце уменьшается. Как видно на рис. 8 и 9, интенсивная перестройка в структуре основной части образца происходит уже при относительно низких температурах вакуумного отжига 300–400 °C.

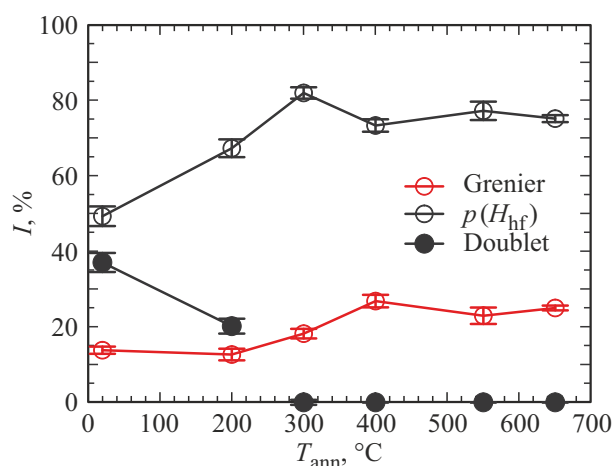


Рис. 10. Зависимости относительных интенсивностей квадрупольного дублета (Doublet), магнитно-расщепленного парциального спектра с широким распределением сверхтонких магнитных полей ($p(H_{hf})$) и двух зеемановских секстетов, соответствующих атомам Fe в кристаллической структуре типа структуры фазы Гренье (Grenier) от T_{ann} .

На рис. 10 представлены зависимости относительных интенсивностей трех основных вкладов в спектр от температуры вакуумного отжига образца $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-\gamma}$. Вакуумный отжиг уже при 200°C приводит к значительному уменьшению интенсивности квадрупольного дублета и соответствующему увеличению интенсивности магнитно-расщепленного парциального спектра (рис. 10).

После отжига при 300°C относительная интенсивность магнитно-расщепленного спектра возросла еще на $\sim 16\%$, а квадрупольный дублет вовсе не обнаруживается (рис. 10). Относительная интенсивность двух зеемановских секстетов немного растет при температурах вакуумного отжига от 200 до 400°C , а после 400°C практически не меняется.

Начиная с 400°C , наблюдается уменьшение ширины распределения $p(H_{hf})$ (см. рис. 8), вызванное формированием более однородной кристаллической структуры основной части образца. Такое поведение связано в первую очередь с уменьшением относительного количества ионов Fe^{4+} . При этом в соответствии со средними значениями изомерного сдвига $\langle\delta\rangle$ (рис. 9, б), а также значениями сдвига для максимума распределения $p(H_{hf})$ ($0.34\text{--}0.35\text{ mm/s}$), начиная с 400°C , основной вклад в спектр дают ионы Fe^{3+} в неискаженном октаэдрическом кислородном окружении, вклад которых растет с повышением температуры вакуумного отжига. При 650°C вакуумного отжига происходит восстановление атомов железа так, что практически все четырехвалентные ионы Fe переходят в трехвалентное состояние, что, в конечном итоге, и приводит к однородному распределению кислорода и кислородных вакансий.

Поскольку, согласно рентгенодифракционным данным, начиная с температуры отжига 550°C , остаются

две фазы: кубическая фаза и фаза Гренье, то основную часть образца, в которой атомы Fe^{3+} находятся в октаэдрическом кислородном окружении, можно отнести к кубической фазе.

Таким образом, суммируя все экспериментальные результаты и учитывая литературные данные о природе кубической фазы и свидетельства образования микродоменной структуры [19], можно предложить следующее объяснение наблюдаемым изменениям:

1. Согласно рентгеновским данным, количество наблюдаемой фазы Гренье при повышении температуры вакуумного отжига существенно не изменяется, в то время как относительная интенсивность двух зеемановских секстетов возрастает, что наблюдается до температуры отжига 400°C . Это можно объяснить зарождением и ростом в искаженной решетке ромбической фазы $Pnma$ микрообластей со структурой фазы Гренье на основе той избыточной части ионов Fe^{3+} (Tetra), о которой упоминалось выше. Рентгенодифракционным методом образование таких микродоменов в структуре перовскитоподобной кристаллической решетки обнаружить невозможно, но мёссбауэровская спектроскопия, чувствительная к изменению локального окружения атомов, фиксирует этот процесс. Результатом его является, в конечном итоге, изменение соотношения интенсивностей зеемановских секстетов $I_{\text{Tetra}}/I_{\text{Okta}}$ до значения 0.5, характерного для фазы Гренье.

2. В остальной части ромбической фазы $Pnma$, к которой, по-видимому, относится магнитно-расщепленный парциальный спектр, происходят изменения, приводящие к более симметричному кислородному окружению ионов железа. В процессе вакуумных отжигов происходит восстановление атомов железа, в результате которого практически все четырехвалентные ионы Fe переходят в трехвалентное состояние, что, в конечном итоге, и приводит к более однородному распределению кислорода и кислородных вакансий и увеличению доли неискаженного октаэдрического окружения. Это подтверждается приближением параметров средних значений изомерного сдвига $\langle\delta\rangle$ и сверхтонкого магнитного поля $\langle H_{hf}\rangle$ для магнитно-расщепленного парциального спектра (рис. 9, б) к значениям, характерным для октаэдрического окружения в фазе Гренье, т.е. неискаженного октаэдрического окружения. Кроме того, в распределении $p(H_{hf})$ сверхтонкого магнитного поля H_{hf} (рис. 8) для образца, отожженного при 650°C , доминирует один ярко выраженный максимум, отвечающий октаэдрическому кислородному окружению, что также подтверждает формирование при этой температуре отжига более симметричного кислородного окружения атомов железа.

Для подтверждения выдвинутого объяснения необходимы низкотемпературные мёссбауэровские исследования, результаты которых будут опубликованы в следующей работе.

4. Заключение

С помощью просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и мёссбауэровской спектроскопии проведены исследования структурных изменений, локальных состояний атомов Fe и кислородных вакансий в феррите $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-\gamma}$ в зависимости от вакуумного отжига в интервале температур 200–650 °C. Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы.

- Исходя из данных рентгенофазового анализа, можно заключить, что в исходно-синтезированном ортоферрите $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-\gamma}$ существует две структурные фазы: ромбическая *Pnma* и небольшое количество фазы Гренье.

- В ходе вакуумного отжига происходит изменение структуры: увеличение объема решетки ортоферрита из-за восстановления атомов железа и уменьшения содержания кислорода, а также превращение ромбической фазы *Pnma* в перовскитную кубическую *Pm3m*. Определена зависимость соотношения фаз, присутствующих в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-\gamma}$, от температуры вакуумного отжига. Показано, что процесс перестройки структуры начинается уже при температуре 200 °C и полностью заканчивается при 550 °C.

- Из анализа измеренных при комнатной температуре мёссбауэровских спектров исходно-синтезированного и отожженных в вакууме образцов феррита $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{3-\gamma}$, следует, что в спектрах наблюдаются три основных вклада: парамагнитного типа в виде квадрупольного дублета, магнитно-расщепленного спектра с широким набором сверхтонких магнитных полей и магнито-упорядоченного вклада, состоящего из двух зеемановских секстетов, соответствующих атомам Fe в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружениях.

- Из определенных средних значений изомерных сдвигов $\langle\delta\rangle$, квадрупольных смещений $\langle\epsilon\rangle$ и сверхтонких магнитных полей $\langle H_{\text{hf}}\rangle$ спектров следует, что часть атомов Fe (12–14 %) в образцах находится в трехвалентном состоянии с тетраэдрическим и октаэдрическим кислородным окружением. Такие окружения являются характерными для фазы Гренье $\text{LaCa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$. Мёссбауэровские данные хорошо коррелируют с полученными данными рентгеновской дифракции.

- Анализ сверхтонких параметров мёссбауэровских спектров позволяет заключить, что с ростом температуры вакуумного отжига происходит формирование более однородной кристаллической структуры образца, что связано, в первую очередь, с уменьшением числа ионов Fe^{4+} .

Благодарности

Авторы благодарны Центру коллективного пользования научным оборудованием ИФТТ РАН за предостав-

ленные экспериментальные возможности для проведения структурных исследований.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Госзадания Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна РАН (075-00370-24-04).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Petrović, A. Terlecki-Baričević, Lj. Karanović, P. Kirilov-Stefanov, M. Zdujić, V. Dondur, D. Paneva, I. Mitov, V. Rakić. *Catal. B Environ* **79**, 2, 186 (2008).
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2007.10.022>
- [2] S.N. Tijare, M.V. Joshi, P.S. Padole, P.A. Mangrulkar, S. Rayalu, N.K. Labhsetwar. *Int. J. Hydrogen Energ.* **37**, 13, 10451 (2012).
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2012.01.120>
- [3] Z.-X. Wei, Y.-Q. Xu, H.-Y. Liu, C.-W. Hu. *J. Hazard. Mater.* **165**, 1–3, 1056 (2009).
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.10.086>
- [4] J. Faye, A. Baylet, M. Trentesaux, S. Royer, F. Dumeignil, D. Duprez, S. Valange, J.-M. Tatibouët. *Appl. Catal. B Environ.* **126**, 134 (2012).
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2012.07.001>
- [5] Y. Shin, K.-Y. Doh, S.H. Kim, J.H. Lee, H. Bae, S.-J. Song, D. Lee. *J. Mater. Chem. A* **8**, 9, 4784 (2020).
<https://doi.org/10.1039/c9ta12734h>
- [6] S. Palimar, S.D. Kaushik, V. Siruguri, D. Swain, A.E. Viegas, C. Narayana, N.G. Sundaram. *Dalton Trans.* **45**, 34, 13547 (2016). <https://doi.org/10.1039/c6dt01819j>
- [7] J.B. Yang, W.B. Yelon, W.J. James, Z. Chu, M. Kornecki, Y.X. Xie, X.D. Zhou, H.U. Anderson, A.G. Joshi, S.K. Malik. *Phys. Rev. B* **66**, 18, 184415 (2002).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.184415>
- [8] J.B. Goodenough. In: *Progress in Solid State Chemistry*, v. 5 / Ed. H. Reiss. Pergamon, London (1971). Pp. 145–399.
- [9] В.Д. Седых, О.Г. Рыбченко, А.И. Дмитриев, В.И. Кулаков, А.М. Гапочка, В.С. Русаков. *ФТТ* **66**, 11, 1973 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.11.59335.229
- [10] В.Д. Седых, О.Г. Рыбченко, Н.В. Барковский, А.И. Иванов, В.И. Кулаков. *ФТТ* **63**, 10, 1648 (2021).
<https://doi.org/10.21883/FTT.2021.10.51418.128> [V.D. Sedykh, O.G. Rybchenko, N.V. Barkovskii, A.I. Ivanov, V.I. Kulakov. *Phys. Solid State* **63**, 12, 1775 (2021).]
- [11] 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>
- [12] V. Sedykh, V. Rusakov, O. Rybchenko, A. Gapochka, K. Gavriličeva, O. Barkalov, S. Zaitsev, V. Kulakov. *Ceram. Int.* **49**, 15, 25640 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.105>
- [13] R.D. Shannon. *Acta Crystallographica* **A32**, 751 (1976).

- [14] В.Д. Седых, В.С. Русаков, О.Г. Рыбченко, А.М. Гапочка, М.Е. Мацнев, А.А. Топоркова, А.И. Иванов, В.И. Кулаков. ФТТ **67**, 9, 1765 (2025). DOI: 10.61011/FTT.2025.09.61631.139-25
- [15] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. AIP Conf. Proc. **1489**, 1, 178 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4759488>
- [16] M.A. Alario-Franco, M.J.R. Henche, M. Vallet, J.M.G. Calbet, J.-C. Grenier, A. Wattiaux, P. Hagenmuller. J. Solid State Chem. **46**, 1, 23 (1983).
- [17] P.M. Price, N.D. Browning, D.P. Butt. J. Am. Ceram. Soc. **98**, 7, 2248 (2015). <https://doi.org/10.1111/jace.13474>
- [18] M.A. Alario-Franco, J.M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, J.C. Grenier. J. Solid State Chem. **49**, 2, 219 (1983).
- [19] M. Vallet-Regi, J. González-Calbet, M.A. Alario-Franco, J.-C. Grenier, P. Hagenmuller. J. Solid State Chem. **55**, 3, 251 (1984).
- [20] P.D. Battle, N.C. Gibb, S. Nixon. J. Solid State Chem. **79**, 1, 75 (1989). [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90252-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90252-1)
- [21] G. Li, L. Li, M. Zhao. Physica Status Solidi (b) **197**, 1, 165 (1996).
- [22] P.D. Battle, T.C. Gibb, S. Nixon. J. Solid State Chem. **77**, 1, 124 (1988). [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90099-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90099-0)
- [23] V.A. Kolotygin, E.V. Tsipis, M.V. Patrakeev, J.C. Waerenborgh, V.V. Kharton. Mater. Lett. **239**, 167 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.180>

Редактор Е.В. Толстякова