

07,13

## Влияние содержания Sr на кристаллическую и магнитную структуры ортоферрита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$

© В.Д. Седых<sup>1</sup>, О.Г. Рыбченко<sup>1</sup>, А.И. Дмитриев<sup>2</sup>, В.И. Кулаков<sup>1</sup>, А.М. Гапочка<sup>3</sup>, В.С. Русаков<sup>3</sup><sup>1</sup> Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна РАН, Черноголовка, Россия<sup>2</sup> Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия<sup>3</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: sedykh@issp.ac.ru

Поступила в Редакцию 2 сентября 2024 г.

В окончательной редакции 17 сентября 2024 г.

Принята к публикации 18 октября 2024 г.

С помощью рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии и магнитных измерений проведены исследования структурных и магнитных особенностей замещенного феррита лантана  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ , как исходно-синтезированного, так и после вакуумных отжигов, в зависимости от содержания Sr (для  $x = 0.33$  и  $0.50$ ). Показано, что в исходных образцах с ростом содержания стронция объем кристаллической решетки, приходящийся на псевдокубическую перовскитную ячейку, уменьшается, а число вакансий и ионов  $\text{Fe}^{4+}$  растет. Определены температуры Нееля для двух составов соединения:  $T_N \approx 233$  К для образца  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-y}$  и  $T_N \approx 385$  К для образца  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-y}$ . При вакуумном отжиге происходит перераспределение вкладов ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с различным локальным окружением, что приводит к изменению соотношения  $J_F/J_{AF}$ , смещению баланса в сторону усиления антиферромагнетизма и заметному росту температуры Нееля  $T_N$ , уменьшению ширины петель магнитного гистерезиса и величины намагниченности.

**Ключевые слова:** ортоферриты, валентные состояния Fe, кислородные вакансии.

DOI: 10.61011/FTT.2024.11.59335.229

### 1. Введение

Перовскитные ортоферриты  $R_{1-x}A_x\text{FeO}_{3-y}$ , где  $R$  — редкоземельный элемент,  $A$  — Ba, Ca, или Sr, в силу своих необычных электрических, магнитных и каталитических свойств 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. [1,2]. Появились публикации, указывающие на мощные антибактериальные свойства этих соединений, связанные с наличием в решетке кислородных вакансий [3]. В этих системах ионы переходных металлов имеют смешанные валентные состояния,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ , что вызвано введением двухвалентных ионов ( $A$ ) на места трехвалентного элемента ( $R$ ) [4].

В ортоферритах  $\text{La}_{1-x}A_x\text{FeO}_{3-y}$  существует взаимосвязь между долей замещающего двухвалентного элемента, содержанием кислорода, количественным соотношением валентных состояний  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ . Стандартная процедура синтеза ортоферритов с помощью золь-гель метода предполагает участие в этом процессе кислорода из воздуха. Высокотемпературные отжиги в разной атмосфере (на воздухе, в кислороде, в вакууме) также влияют на содержание в решетке кислорода и

валентное состояние ионов Fe. Это, в конечном счете, определяет структуру соединения и его физические свойства. Кроме того, важную роль в формировании той или иной кристаллической решетки может играть разница в ионных радиусах La и замещающего элемента. Выделить влияние каждого из изменяющихся параметров чрезвычайно трудно, поэтому необходимо до минимума уменьшать их число. В связи с этим в работах [5–12] был проведен ряд исследований на ферритах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  с фиксированными соотношениями количества ионов La/Sr, а также после серии вакуумных отжигов в некотором интервале температур. В синтезированных (исходных) образцах количество ионов  $\text{Fe}^{4+}$  максимально, а количество кислородных вакансий минимально. При вакуумном отжиге количество кислорода и, соответственно, ионов  $\text{Fe}^{4+}$  уменьшается. Можно подобрать такую температуру вакуумного отжига, при которой весь  $\text{Fe}^{4+}$  переходит в  $\text{Fe}^{3+}$ , и выход из решетки кислорода заканчивается.

В базовом незамещенном феррите лантана  $\text{LaFeO}_{3-\delta}$  магнитные свойства являются результатом сверхобменных взаимодействий, включающих  $3d$  орбитали ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $p$  орбитали кислорода [13]. Согласно теории Goodenough [14], сверхобменное взаимодействие  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$  между катионами Fe антиферромагнитное, и более сильное, чем между ионами  $\text{Fe}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

В замещенном феррите лантана  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  наличие ионов  $\text{Fe}^{4+}$  ослабляет сверхобменное взаимодействие, что понижает температуру Нееля [15,16].

В связи с вышесказанным, исследование влияния каждого варьируемого параметра на те, или иные свойства ортоферритов, а также изучение взаимосвязанных процессов, происходящих в структуре замещенных ортоферритов на локальном уровне, соотнесение их с магнитными свойствами этих соединений являются важными как с научной точки зрения, так и в прикладном значении.

В представленной работе поставлена задача суммировать данные о взаимосвязанных процессах, происходящих в ходе вакуумных отжигов в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  с фиксированным содержанием стронция 33 и 50%, определить зависимость этих процессов от доли двухвалентных ионов Sr.

## 2. Эксперимент

Исходные поликристаллические образцы  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-y}$  (Sr33) и  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-y}$  (Sr50) синтезированы на воздухе золь-гель методом при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 20 часов с использованием в качестве исходных реагентов нитратов Sr, Fe и La в стехиометрическом соотношении и глицина. Детали синтеза описаны в работе [5]. После синтеза образцы медленно охлаждались вместе с печью до комнатной температуры. Для изменения содержания кислорода образцы отжигались в вакууме ( $10^{-3}$  Torr) при температурах  $200\text{--}650^\circ\text{C}$  в течение 4 часов.

Структурная аттестация поликристаллических образцов проводилась 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.

Мессбауэровские измерения поликристаллических образцов выполнены при комнатной температуре и 85 K на спектрометре CM 1101, работающем в режиме постоянного ускорения. В эксперименте использовался радиоактивный источник  $^{57}\text{Co}$ (Rh). Обработка и анализ спектров проводились методами модельной расшифровки и восстановления распределения сверхтонких параметров спектра с помощью программы SpectrRelax [17].

Зависимости магнитного момента от температуры  $M(T)$  и напряженности магнитного поля  $M(H)$  были измерены с помощью вибрационного магнитометра многофункциональной измерительной криомагнитной установки CFMS фирмы Cryogenic Ltd, UK. Зависимости  $M(T)$  измерены в режимах ZFC (образец предварительно охлажден в нулевом магнитном поле (zero field cooling)) и FC (образец предварительно охлажден в магнитном поле (field cooling)  $H = 10$  kOe) в диапазоне температур  $T = 2\text{--}400$  K в магнитном поле  $H = 1$  kOe. Зависимости  $M(H)$  измерены в виде петель магнитного

гистерезиса при температурах  $T = 2$  K и 300 K в магнитных полях напряженностью до 50 kOe.

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеновские данные для  $\text{SrFeO}_{3-y}$ , а также для замещенных ферритов лантана  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  при разных фиксированных соотношениях La/Sr, как исходных образцов, так и отожженных в вакууме, были приведены в наших более ранних работах [5–12]. В настоящей работе проанализирована зависимость структуры ферритов от содержания в них Sr. Для каждого соотношения La/Sr рассматриваются два равновесных состояния — исходный феррит, синтезированный золь-гель методом на воздухе, и отожженный в вакууме при температуре  $650^\circ\text{C}$ . Выбор этой температуры отжига обусловлен тем, что для всех исследуемых составов такая термообработка приводит к полному переходу  $\text{Fe}^{4+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$  и стабилизации равновесного содержания кислорода. Отдельные данные будут приведены ниже для ряда ферритов от  $\text{SrFeO}_{3-y}$  до  $\text{LaFeO}_3$ . Подробное рассмотрение структуры, в том числе на локальном уровне с помощью мессбауэровской спектроскопии, проведено для двух образцов с концентрацией Sr  $x = 0.33$  и 0.50 (Sr33 и Sr50). Изменения в них в ходе вакуумных отжигов носят последовательный, и непрерывный характер, в отличие от составов  $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_{3-y}$  (Sr67) и  $\text{SrFeO}_{3-y}$ . В последних двух случаях при вакуумном отжиге образуются вакансионно-упорядоченные фазы [5–7].

Как показали наши результаты, исходный образец Sr33 имеет ромбическую структуру (пр. гр.  $Pbnm$ , JCPDS 01-089-1269) [11]. Описание дифракционной картины с добавлением ромбоэдрической фазы  $R\bar{3}c$  дает несколько лучший результат. Обе фазы имеют перовскитоподобную структуру и близкие объемы кристаллической решетки, приходящиеся на формульную единицу,  $V/Z$  (для  $Pbnm$   $Z = 4$ , для  $R\bar{3}c$   $Z = 6$ ). Однако наложение и значительное уширение линий не позволяют с достаточной достоверностью определить параметры фаз и их количественное соотношение. Поэтому расчет объема ячейки  $V/Z$  проводился в однофазном приближении ( $Pbnm$ ). После вакуумного отжига при  $650^\circ\text{C}$  образец становится однофазным с ромбической структурой. В ходе вакуумных отжигов при различных температурах параметры и объем ячейки изменяются монотонно.

Исходный образец Sr50 имеет ромбоэдрическую ячейку  $R\bar{3}c$  (JCPDS 01-089-1269), представляющую из себя несколько искаженный куб. В ходе отжигов ромбоэдрическое искажение ячейки уменьшается, и отожженный при  $650^\circ\text{C}$  образец имеет кубическую решетку  $Pm\bar{3}m$  ( $V/Z = 1$ ). На рис. 1 показана зависимость объема решетки, приходящегося на формульную единицу ( $V/Z$ ) от температуры вакуумного отжига  $T_{\text{анн}}$  для образцов Sr33 и Sr50. Рис. 2 иллюстрирует зависимость объема  $V/Z$  от количества Sr в исходных (as-prepared) и отожженных

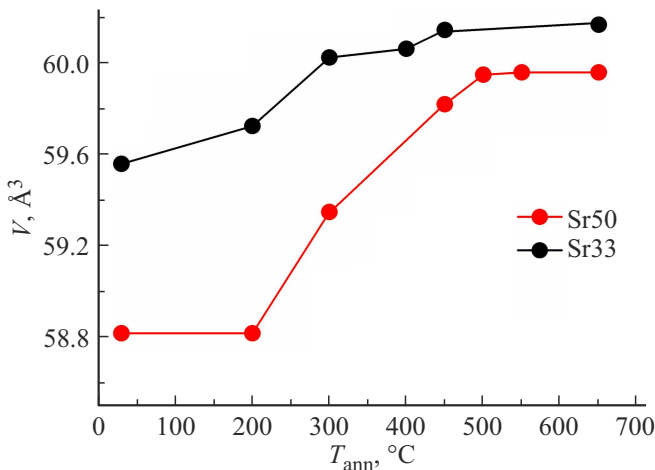


Рис. 1. Зависимость от температуры вакуумного отжига  $T_{ann}$  объема перовскитной ячейки для образцов Sr50 и Sr33.

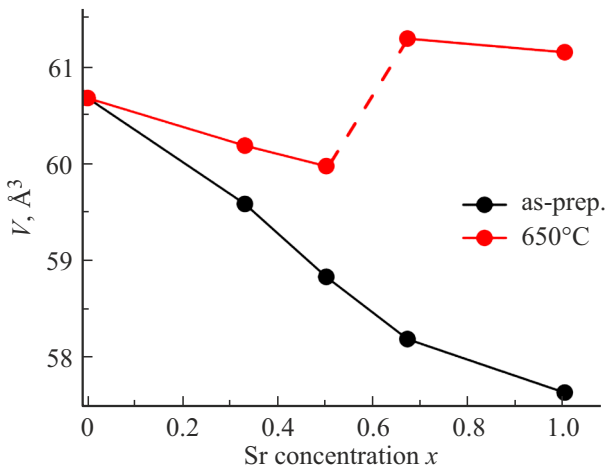


Рис. 2. Зависимость от количества Sr объема перовскитной ячейки в исходных (as-prep.) и отожженных в вакууме при 650°C образцах.

образцах. Для сравнения на рис. 2 приведены данные для образцов  $SrFeO_{3-y}$ ,  $LaFeO_3$ , а также замещенного феррита лантана с  $x = 0.67$  (Sr67) [5,7]. Наблюдается общая тенденция к уменьшению объема с увеличением количества Sr. Для исходных образцов зависимость имеет непрерывный характер, тогда как для отожженных образцов объем увеличивается скачком при переходе от Sr50 к Sr67. Это может быть связано с тем, что при вакуумном отжиге образцов Sr67 и  $SrFeO_{3-y}$  их структура претерпевает существенные изменения с образованием вакансионно-упорядоченных слоистых фаз:  $LaSr_2Fe_3O_8$  и браунмиллеритной  $SrFeO_{2.5}$ . Эти структуры выходят за рамки поставленной задачи, поэтому в данной работе подробно не рассматриваются.

В исходных образцах феррита по мере увеличения содержания Sr объем ячейки  $V/Z$  уменьшается, несмотря на то, что ионный радиус  $Sr^{2+}$  больше, чем у  $La^{3+}$  [18].

Обычно этот факт связывают с изменением валентного состояния части ионов железа с  $Fe^{3+}$  на  $Fe^{4+}$  и с различием их ионных радиусов. Ионный радиус  $Fe^{4+}$  (0.585 Å) значительно меньше, чем у  $Fe^{3+}$  (0.645 Å), поэтому при замещении La на Sr и, соответственно, увеличении доли ионов  $Fe^{4+}$  объем кристаллической решетки уменьшается. Кроме того, с увеличением содержания стронция уменьшается концентрация кислорода.

В отожженных образцах с ростом доли Sr до 50% объем ячейки тоже линейно уменьшается, однако не так резко, как в исходных образцах (рис. 2). Поскольку в решетке таких образцов присутствует только  $Fe^{3+}$ , можно предположить, что уменьшение объема связано только с изменением содержания кислорода.

### 3.2. Мессбауэровские данные

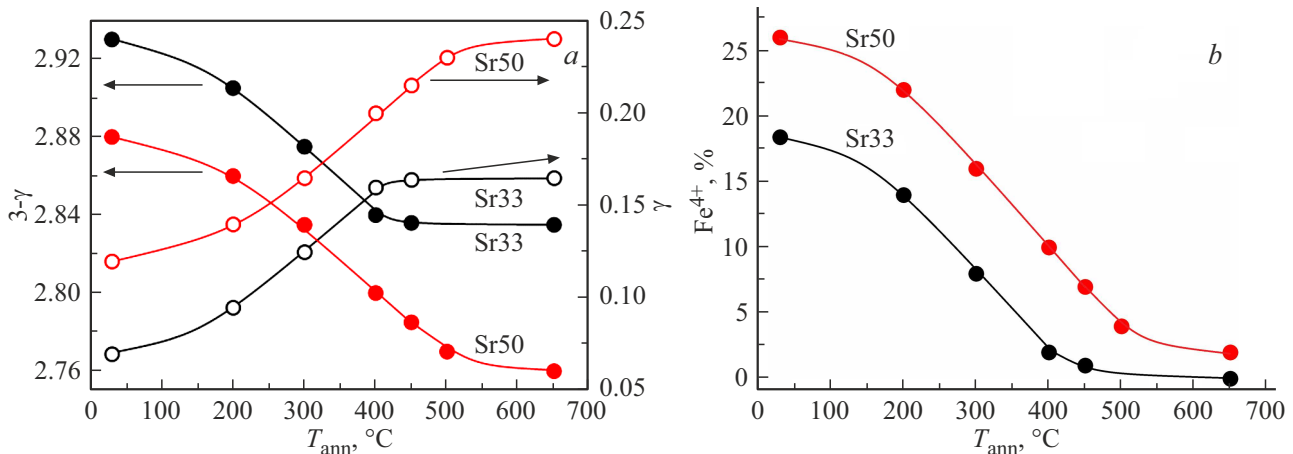
Данные о валентных состояниях атомов Fe в замещенных ферритах  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$  можно получить, используя мессбауэровскую спектроскопию. Интенсивность мессбауэровских парциальных спектров пропорциональна количеству соответствующего валентного состояния Fe. Зная их количество, можно с хорошей точностью оценить содержание кислорода в образцах. В наших работах [9–12] проведены подробные мессбауэровские исследования образцов с фиксированным количеством Sr: Sr50 и Sr33.

Из величин изомерных сдвигов  $\delta$  мессбауэровских спектров исходных образцов Sr33 и Sr50, измеренных при комнатной температуре, следует, что, кроме  $Fe^{3+}$ , часть ионов Fe находится в усредненно-валентном состоянии, т.е. с дробной степенью окисления между 3+ и 4+ [9,12]. Такое усредненно-валентное состояние ионов Fe обусловлено быстрым (с характерным временем  $< 10^{-8}$  s) переносом электронов между ионами  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{4+}$  при комнатной температуре, поэтому ионы  $Fe^{4+}$  в замещенных ферритах не проявляются в мессбауэровских спектрах, измеренных при комнатной температуре [16,19,20]. При вакуумном отжиге рост количества кислородных вакансий должен приводить к искажению кислородного окружения ионов Fe и, следовательно, к увеличению величины квадрупольного смещения мессбауэровских спектров. Однако, средняя величина квадрупольного смещения  $\epsilon_{aver}$  находится вблизи нулевого значения. Можно предположить, что в силу большой подвижности кислорода в этих ферритах [21] ионы кислорода могут перераспределяться таким образом, чтобы создать более симметричное кислородное окружение ионов железа.

Поскольку из мессбауэровских спектров, измеренных при комнатной температуре, образцов Sr33 и Sr50 не удалось обнаружить в чистом виде валентные состояния Fe, для их выявления были проведены мессбауэровские измерения при 85 K [10–12]. В табл. 1 приведены основные сверхтонкие параметры и относительные интенсивности парциальных спектров ионов  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{4+}$  для образцов Sr33 и Sr50.

**Таблица 1.** Сверхтонкие параметры (изомерный сдвиг  $\delta$ , квадрупольное смещение  $\epsilon$  и сверхтонкое магнитное поле  $H_n$ ) и относительные интенсивности ( $I$ ) парциальных спектров ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (средние значения) и  $\text{Fe}^{4+}$  в экспериментальных спектрах исходных (as pr.) и отожженных при  $650^\circ\text{C}$  образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  ( $x = 0.33$  и  $0.50$ ), полученные при  $85\text{ K}$ .

$x$	$T_{\text{ann}}$	Fe	$\delta$ , mm/s	$\epsilon$ , mm/s	$H_n$ , kOe	$I$ , %
0.33	as-pr.	$\text{Fe}^{3+}$	$0.385 \pm 0.006$	$-0.011 \pm 0.006$	$523.1 \pm 0.5$	$83.3 \pm 0.9$
		$\text{Fe}^{4+}$	$-0.083 \pm 0.015$	$-0.013 \pm 0.015$	$257.2 \pm 0.2$	$16.7 \pm 0.9$
	$650^\circ\text{C}$	$\text{Fe}^{3+}$	$0.439 \pm 0.004$	$-0.004 \pm 0.003$	$548.3 \pm 0.5$	$99.1 \pm 0.8$
		$\text{Fe}^{4+}$	$-0.083$	$-0.013$	$257.2$	$0.9 \pm 0.8$
0.50	as-pr.	$\text{Fe}^{3+}$	$0.393 \pm 0.011$	$-0.009 \pm 0.009$	$496.7 \pm 4.0$	$74.5 \pm 1.0$
		$\text{Fe}^{4+}$	$-0.062 \pm 0.012$	$-0.028 \pm 0.012$	$257.8 \pm 0.9$	$25.5 \pm 1.0$
	$650^\circ\text{C}$	$\text{Fe}^{3+}$	$0.421 \pm 0.008$	$-0.015 \pm 0.005$	$540.7 \pm 2.1$	$98.5 \pm 1.0$
		$\text{Fe}^{4+}$	$-0.062$	$-0.028$	$257.8$	$1.5 \pm 1.0$

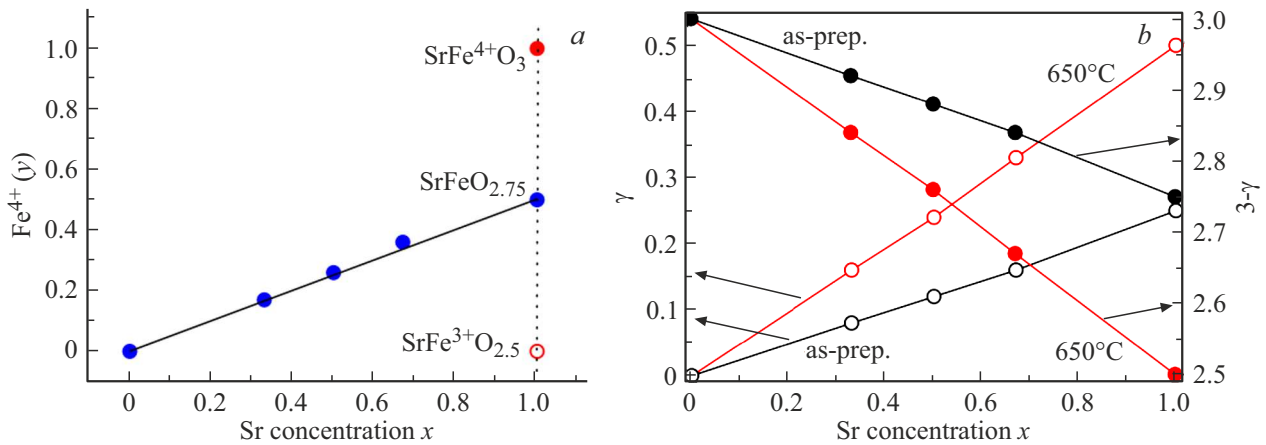


**Рис. 3.** Зависимость от  $T_{\text{ann}}$  числа (а) ионов кислорода ( $3-\gamma$ ) и вакансий ( $\gamma$ ) и (б) ионов  $\text{Fe}^{4+}$  для Sr33 и Sr50.

Модельная расшифровка спектров показала, что спектры представляют собой совокупность нескольких парциальных спектров в виде зеемановских секстетов, один из которых, с меньшим  $\delta$  и сверхтонким магнитным полем  $H_{\text{hf}}$ , можно отнести к ионам  $\text{Fe}^{4+}$ , а остальные — к ионам  $\text{Fe}^{3+}$ . Наличие нескольких парциальных спектров для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  связано с тем, что в ближайшем окружении этих ионов присутствует разное число кислородных вакансий и ионов  $\text{Fe}^{4+}$ , т.е. формируется неоднородное локальное окружение. Ион  $\text{Fe}^{4+}$  в ближайшем катионном окружении иона  $\text{Fe}^{3+}$  ослабляет сверхобменную связь  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ . Кислородная вакансия в ближайшем анионном окружении иона  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к обрыву сверхобменной связи. И то и другое уменьшает  $H_{\text{hf}}$  и меняет величину  $\delta$  для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  [22,23].

Если предположить, что вероятности эффекта Мессбауэра для ядер  $^{57}\text{Fe}$ , принадлежащих ионам  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ , практически одинаковы, то, используя относительные интенсивности парциальных спектров ионов Fe, мож-

но для каждого образца  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  с заданной концентрацией ( $x$ ) замещающих ионов  $\text{Sr}^{2+}$  определить число ионов  $\text{Fe}^{4+}$  ( $y = I(\text{Fe}^{4+})$ ), число кислородных вакансий ( $\gamma = (x-y)/2$ ) и анионов  $\text{O}^{2-}$  ( $3-\gamma$ ) на формульную единицу. В работах [10–12] при фиксированных соотношениях La/Sr были определены числа валентных состояний атомов Fe и кислорода (кислородных вакансий) в исходных и отожженных в вакууме при разных температурах ( $200-650^\circ\text{C}$ ) образцах Sr33 и Sr50. На рис. 3 приведены зависимости числа ионов кислорода, вакансий и ионов  $\text{Fe}^{4+}$  в ферритах Sr33 и Sr50 от  $T_{\text{ann}}$ . Их исходные данные взяты из работ [5,7]. Исходные образцы имеют максимальное количество ионов  $\text{Fe}^{4+}$  и минимальное число вакансий. Как отмечено выше, с ростом концентрации Sr растет число ионов  $\text{Fe}^{4+}$  и уменьшается количество кислорода. При вакуумном отжиге с ростом  $T_{\text{ann}}$  количество кислорода и, соответственно, ионов  $\text{Fe}^{4+}$  уменьшается, и растет число кислородных вакансий. После вакуумного отжига при  $650^\circ\text{C}$ , когда

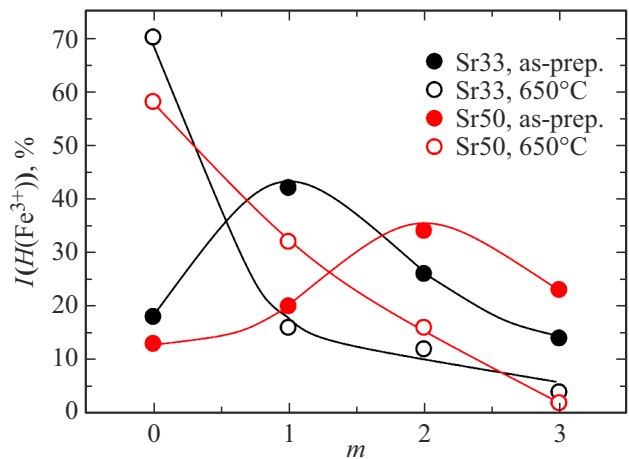


**Рис. 4.** Зависимость от концентрации Sr количества (a) ионов Fe<sup>4+</sup> (y) в исходных образцах и (b) ионов кислорода и кислородных вакансий в исходных и отожженных в вакууме при 650°C образцах.

все ионы Fe<sup>4+</sup> переходят в Fe<sup>3+</sup>, и выход кислорода из решетки завершается, число кислородных вакансий максимальное.

На рис. 4, a показано изменение числа ионов Fe<sup>4+</sup> в исходных образцах в зависимости от концентрации Sr. Данные для образцов Sr67 и SrFeO<sub>3-γ</sub> взяты из работ [5,7]. Как следует из рисунка, в исходных образцах с ростом концентрации Sr линейно растет число ионов Fe<sup>4+</sup>. Исходя из полученных мессбауэровских данных,  $y \approx x/2$  и  $\gamma \approx (x-x/2)/2 \approx x/4$ . На рис. 4, b приведены зависимости от концентрации Sr числа вакансий и числа ионов кислорода в исходных и отожженных при 650°C образцах. В этом случае наблюдается линейная зависимость. В отожженных образцах (где нет ионов Fe<sup>4+</sup>) наблюдается более резкое уменьшение кислорода (и, соответственно, увеличение числа вакансий) с ростом концентрации стронция. Это объясняется тем, что в процессе компенсации зарядового дисбаланса катионной подсистемы (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub><sup>2+</sup>), связанного с замещением La на Sr, из-за отсутствия ионов Fe<sup>4+</sup> принимают участие только вакансии.

Использование мессбауэровских данных дает возможность не только рассчитать усредненные макроскопические характеристики соединения, такие как доля четырехвалентного железа и концентрация кислорода, но также получить информацию о структуре на локальном уровне. Зависимость параметров каждого отдельного частичного спектра Fe<sup>3+</sup> от числа ионов Fe<sup>4+</sup> и вакансий в ближайшем окружении позволяет связать его с конкретным вариантом такого окружения (набором ослабленных или оборванных связей), а анализ интенсивностей частичных спектров — оценить характер распределения таких дефектов по решетке. Введем число  $m$  — число оборванных или ослабленных обменных связей иона Fe<sup>3+</sup>. Значение  $m = 0$  означает, что ион Fe<sup>3+</sup> в ближайшем окружении имеет все шесть обменных связей Fe<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>-Fe<sup>3+</sup>, т.е. нет кислородных вакансий и ионов Fe<sup>4+</sup>. Зависимости интенсивностей частичных



**Рис. 5.** Зависимость от числа  $m$  интенсивности  $I(Fe^{3+})$  частичных спектров для исходных (as-пр.) и отожженных при 650°C образцов Sr33 и Sr50.

спектров Fe<sup>3+</sup> от  $T_{\text{анн}}$  для образцов Sr33 и Sr50 для разных значений  $m$  были получены в [10,12]. Используя эти данные, можно построить их зависимости от числа  $m$  для исходных и отожженных при 650°C образцов Sr33 и Sr50 (см. рис. 5).

В исходных образцах интенсивность частичных спектров, отвечающих состоянию  $m = 0$  (отсутствие вакансий и ионов Fe<sup>4+</sup> в ближайшем окружении иона Fe<sup>3+</sup>), невелика:  $\sim 18\%$  для образца Sr33 и  $\sim 13\%$  для образца Sr50. Максимальную интенсивность имеют частичные спектры с  $m = 1$  для Sr33 ( $\sim 40\%$ ) и с  $m = 2$  для Sr50 ( $\sim 35\%$ ). Это означает, что большая часть ионов Fe в исходных образцах имеет в своем локальном окружении один или два дефекта — оборванную или ослабленную связь. Частичные спектры отожженных при 650°C образцов имеют максимальную интенсивность при  $m = 0$ :  $\sim 70\%$  для Sr33 и  $\sim 60\%$

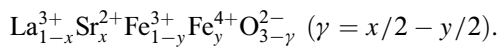
для Sr50. Их интенсивности сильно уменьшаются с ростом числа  $m$ .

Таким образом, в отожженных образцах наиболее интенсивны парциальные спектры ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с октаэдрическим кислородным окружением, т.е. с  $m = 0$ , когда нет ни ионов  $\text{Fe}^{4+}$ , ни кислородных вакансий в ближайшем окружении. В целом, степень искажения ближайшего окружения ионов Fe меньше для образца Sr33, чем для Sr50, что коррелирует с количеством кислородных вакансий в них.

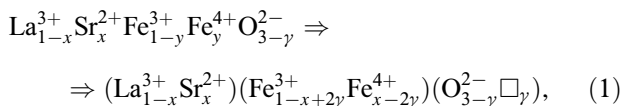
### 3.3. Схематика процессов при синтезе

Для ферритов лантана системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  замещение  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$  в решетке  $\text{LaFeO}_3$  в силу необходимости соблюдения зарядового баланса приводит к уменьшению количества ионов кислорода  $\text{O}^{2-}$  и образованию вакантных кислородных мест (дефектов). Предположим при этом, что в феррите присутствуют ионы Fe только в степени окисления 3+, как в незамещенном феррите лантана  $\text{LaFeO}_3$ . Тогда для такого состояния содержание кислорода количественно связано с долей ионов  $\text{Sr}^{2+}$ , с ростом концентрации ионов  $\text{Sr}^{2+}$  оно уменьшается. Назовем его „базовым“, его количество определяется отношением  $\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ . Такое состояние феррита  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  наблюдается в образцах, отожженных в вакууме при температуре  $650^\circ\text{C}$  и имеющих минимальное содержание кислорода.

Известно, что железо способно менять свою валентность и образовывать смешанные валентные состояния. На практике, при синтезе ортоферритов число ионов кислорода, входящих в решетку, значительно превышает „базовый“ уровень, и ионы  $\text{Fe}^{3+}$  частично окисляются до состояния  $\text{Fe}^{4+}$ . Дополнительный по отношению к „базовому“ кислород находится в балансе с  $\text{Fe}^{4+}$  и однозначно связан с ним простым количественным соотношением. Назовем этот кислород „варьируемым“. Тогда формула феррита записывается как



Таким образом, суммарное число кислородных вакансий равно  $\gamma = x/2 - y/2 = (x-y)/2$ . В итоге кристаллохимическую формулу феррита лантана  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  с учетом условия электронейтральности можно представить в виде:



где  $x, y = x - 2y$  и  $\gamma = (x - y)/2$  — числа ионов  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{4+}$  и кислородных вакансий ( $\square$ ) на формульную единицу феррита соответственно. Вакуумным отжигом можно уменьшить количество кислорода до предельного значения  $(3-x/2)$ . При этом соответственно  $\text{Fe}^{4+}$  переходит в  $\text{Fe}^{3+}$ . В итоге можно заключить, что исходные образцы замещенных ферритов лантана имеют базовый кислород,

**Таблица 2.** Сводные данные по числу вакансий ( $\gamma$ ), ионов кислорода ( $3-\gamma$ ) и  $\text{Fe}^{4+}$  ( $y$ ), а также по объему ( $V$ ), приходящемуся на одну формульную единицу, для всех исследованных образцов Sr33 и Sr50, исходных (as-prepared) и отожженных в вакууме при температуре  $650^\circ\text{C}$

Sample	$\gamma$	$3-\gamma$	$\text{Fe}^{4+}$ ( $y$ )	$V$ ( $\text{\AA}^3$ )
Sr33 (as-prepared)	0.08	2.92	0.18	59.59
Sr50 (as-prepared)	0.12	2.88	0.26	58.82
Sr33 ( $650^\circ\text{C}$ )	0.16	2.84	0	60.18
Sr50 ( $650^\circ\text{C}$ )	0.24	2.76	0	59.96

**Таблица 3.** Сводные данные по изменению числа вакансий ( $\Delta\gamma$ ), ионов кислорода ( $\Delta(3-\gamma)$ ), ионов  $\text{Fe}^{4+}$  ( $\Delta\text{Fe}^{4+}$ ) и объема, приходящегося на одну формульную единицу ( $\Delta V$ ), при изменении количества Sr (Sr33  $\rightarrow$  Sr50) и вакуумного отжига (as-prepared  $\rightarrow$   $650^\circ\text{C}$ )

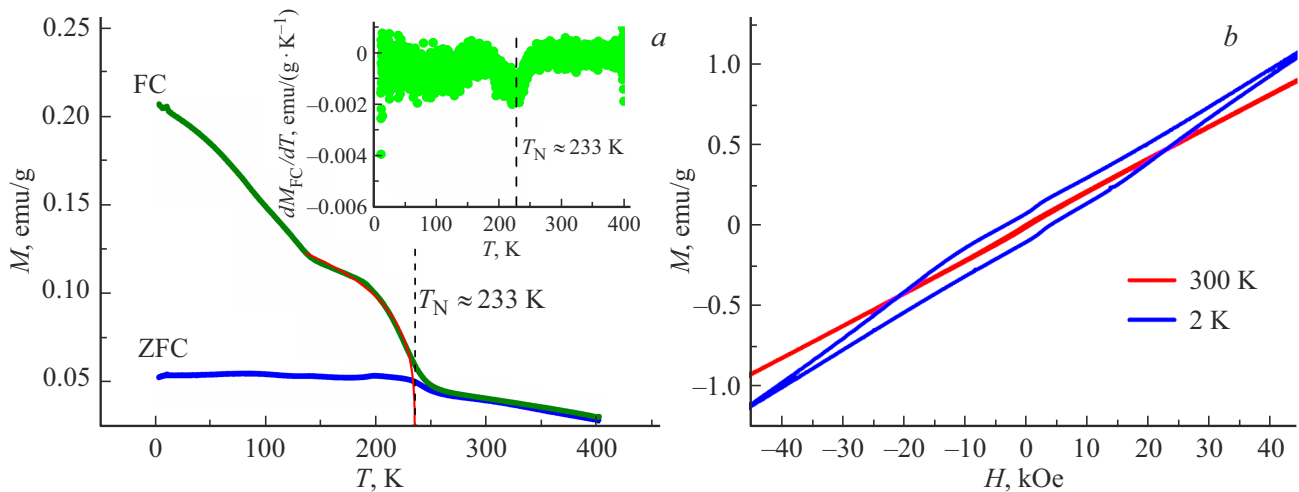
Composition and annealing conditions		$\Delta\gamma$	$\Delta(3-\gamma)$	$\Delta\text{Fe}^{4+}$ ( $\Delta y$ )	$\Delta V$ ( $\text{\AA}^3$ )
Sr33 $\rightarrow$ Sr50	as-prepared	+0.04	-0.04	+0.08	-0.77
	$650^\circ\text{C}$	+0.08	-0.08	0	-0.22
as-prepared $\rightarrow$ $650^\circ\text{C}$	Sr33	+0.08	-0.08	-0.18	+0.59
	Sr50	+0.12	-0.12	-0.26	+1.14

мобильный кислород и ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ . В табл. 2 и 3 представлены сводные данные по всем параметрам, полученным из анализа мессбауэровских результатов, для рассмотренных образцов.

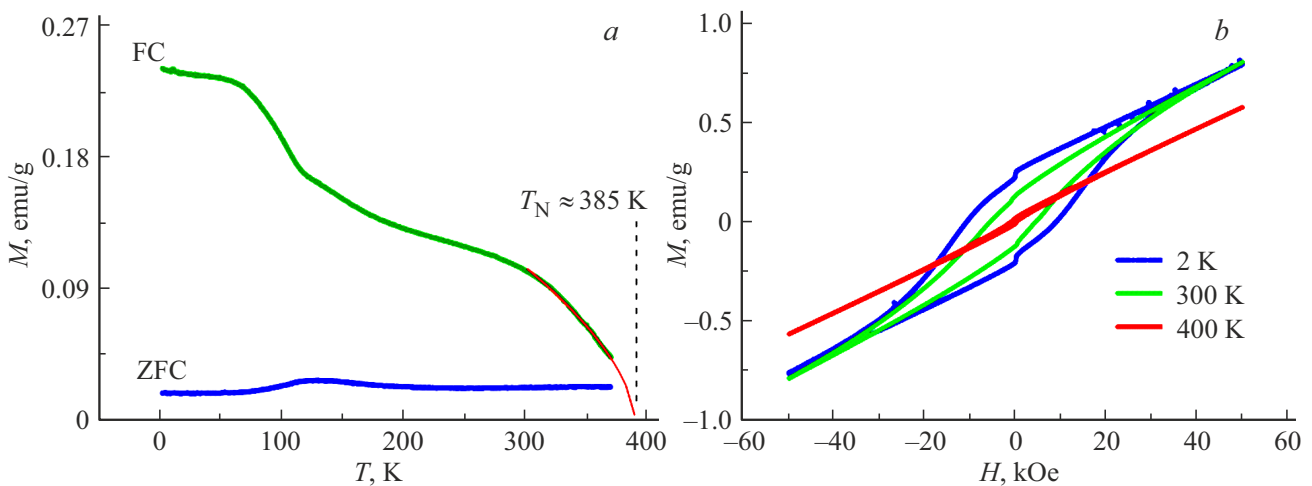
### 3.4. Магнитометрические данные

Замещенный  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  является антиферромагнитным ортоферритом [4,15] так же как  $\text{LaFeO}_3$  ( $T_N = 740\text{ K}$  [23]) и  $\text{SrFeO}_3$  ( $T_N = 134\text{ K}$  [25]).

Температурные зависимости намагниченности  $M(T)$ , измеренные в режимах ZFC и FC (образец предварительно охлажден в нулевом магнитном поле (zero field cooling) и в поле (field cooling)  $H = 10\text{ kOe}$ ), а также напряженности магнитного поля  $M(H)$  исходных образцов Sr50 и Sr33 приведены на рис. 6. В целом характер этих зависимостей образцов Sr50 и Sr33 схож между собой. Исходный образец Sr50 при комнатной температуре представляет собой парамагнетик, что подтверждается линейным видом зависимости  $M(H)$  при  $T = 300\text{ K}$  (рис. 6, b). Вид зависимости  $M(H)$  парамагнетика зависит от температуры, при которой происходило измерение. При низких температурах, когда  $gS\mu_B H/k_B T \gg 1$ , кривая  $M(H)$  парамагнетика описывается функцией Бриллюэна. При высоких температурах, как в нашем случае, когда  $gS\mu_B H/k_B T \ll 1$ , функция Бриллюэна вырождается в прямую линию (рис. 6, b).



**Рис. 6.** (a) Температурные зависимости намагниченности  $M(T)$ , измеренные в режимах ZFC и FC, исходного образца Sr50. Красная линия — аппроксимация окрестности перехода в магнитоупорядоченное состояние. На врезке показана производная  $dM_{FC}/dT$ . (b) Петли магнитного гистерезиса, измеренные при температурах 2 и 300 К.



**Рис. 7.** (a) Температурные зависимости намагниченности  $M(T)$  исходного образца Sr33. Красная линия — аппроксимация окрестности перехода в магнитоупорядоченное состояние. (b) Петли магнитного гистерезиса, измеренные при различных температурах.

При  $T = 2$  К кривая  $M(H)$  образца Sr50 не описывается функцией Бриллюэна и демонстрирует гистерезис, что соответствует не парамагнитному, а магнитоупорядоченному состоянию типа слабого ферромагнетизма.

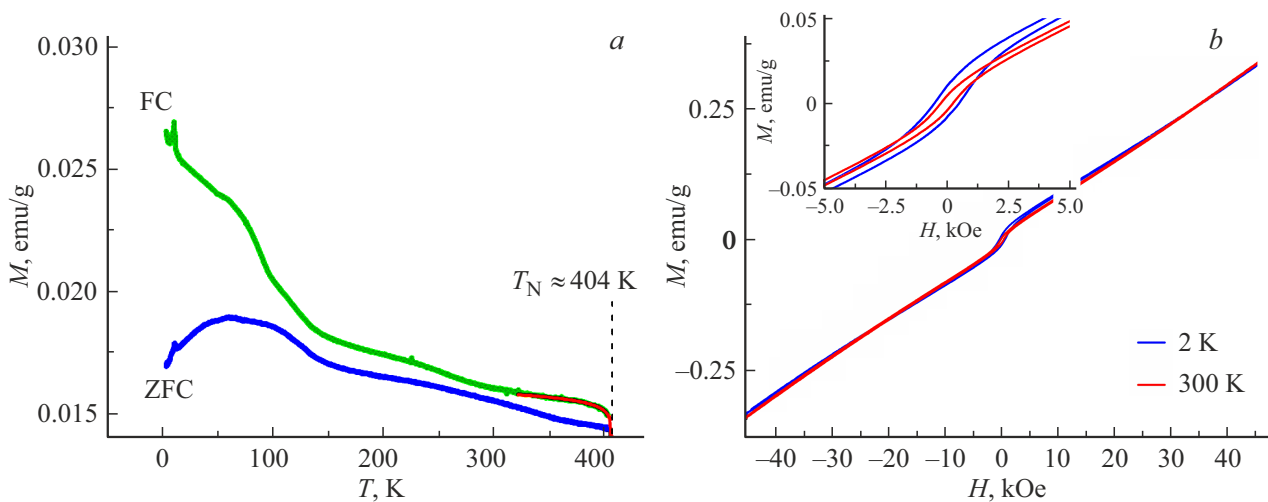
Для образцов Sr50 и Sr33 на кривых  $M(T)$  наблюдаются несколько характерных температур (рис. 6, a и 7, a). Однако в рамках настоящей работы основной интерес представляют температуры Нееля  $T_N$ , влияния на них содержания Sr, числа ионов  $Fe^{4+}$  и кислорода.

В образце Sr50 температура  $T_N \sim 233$  К соответствует перегибу обеих кривых  $M(T)$  (рис. 6, a) и хорошо визуализируется с помощью производной  $dM/dT$  (см. врезку на рис. 6, a). Температура  $T_N$  образца Sr33 (рис. 7, a) получается аппроксимацией кривой в окрестности перехода в магнитоупорядоченное состояние и составляет

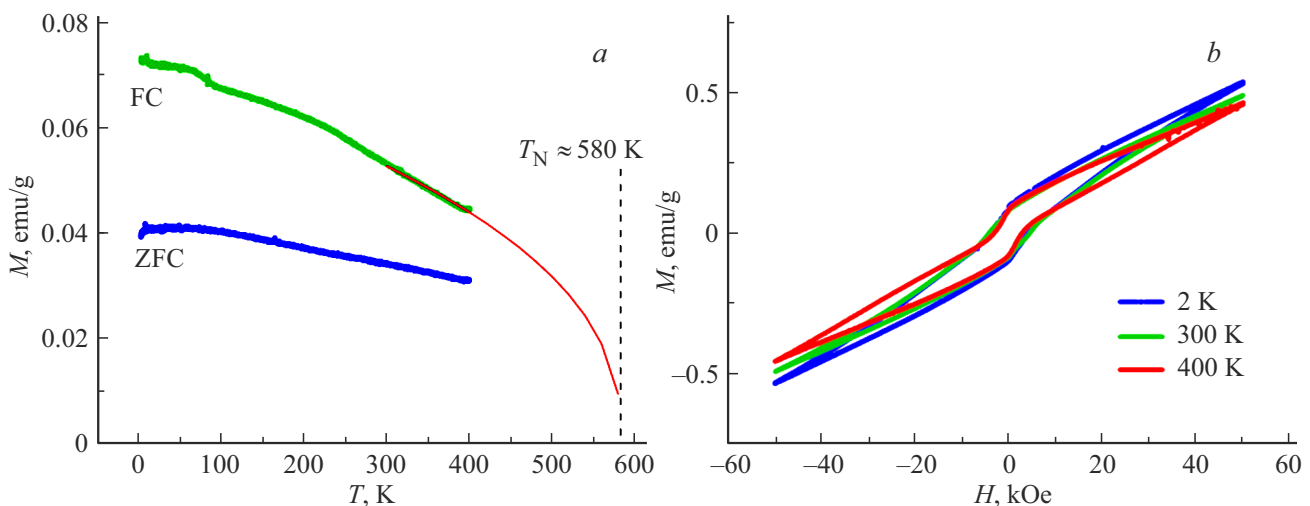
$\sim 385$  К. Ниже  $T_N$  кривые FC–ZFC для двух образцов начинают расходиться.

В образце Sr33 (рис. 7, b), магнитоупорядоченном при комнатной температуре, петля гистерезиса пропадает при 400 К, и кривая  $M(H)$  приобретает линейный вид.

Подобные кривые наблюдались ранее в замещенных ортоферритах  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  с  $x = 2/3$  и  $x = 3/4$  и др. с антиферромагнитной структурой [26]. Спины в них выстраиваются антипараллельно из-за антиферромагнитной связи между двумя соседними ионами  $Fe^{3+}$  через промежуточный ион кислорода. Небольшое отклонение спинов от строгой антипараллельной ориентации, возникающее в результате зигзагообразного расположения вдоль оси  $c$  кислородных октаэдров, содержащих ионы Fe, приводит к появлению в образцах слабого



**Рис. 8.** (а) Температурные зависимости намагниченности  $M(T)$ , измеренные в режимах ZFC и FC, отожженного при  $650^\circ\text{C}$  образца Sr50. Красная линия — аппроксимация окрестности перехода в магнитоупорядоченное состояние. (б) Петли магнитного гистерезиса, измеренные при температурах 2 и 300 К. На врезке представлены низкополевые фрагменты петель.



**Рис. 9.** (а) Температурные зависимости намагниченности  $M(T)$  отожженного образца Sr33. Красная линия — аппроксимация окрестности перехода в магнитоупорядоченное состояние. (б) Петли магнитного гистерезиса, измеренные при различных температурах.

(„паразитного“) ферромагнетизма [26]. Действительно, на кривых  $M(T)$  наблюдается заметная ферромагнитная составляющая, которая описывается вблизи температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние функцией  $M(T) \sim (T_N - T)^\beta$  со значением  $T_N \approx 233$  К для образца Sr50 (рис. 6, а) и  $T_N \approx 385$  К для образца Sr33 (рис. 7, а). В классических коллинеарных антиферромагнетиках температурная зависимость намагниченности проходит через максимум, соответствующий  $T_N$ . Происходит это потому, что при повышении температуры антипараллельное упорядочивание спинов постепенно нарушается, и полная намагниченность, в отличие от парамагнетика, увеличивается. Выше  $T_N$  антипараллельное упорядочение спинов исчезает, устанавлива-

ется спиновый беспорядок. Поэтому при дальнейшем росте температуры, так же как и у парамагнетика, намагниченность начинает убывать. В слабых ферромагнетиках температурная зависимость намагниченности аналогична обычным ферромагнетикам, т. е. монотонно возрастает с понижением температуры, не обнаруживает максимума и исчезает в точке Нееля, как это происходит в наших образцах. Отличие состоит в том, что величина намагниченности не превосходит нескольких процентов от случая, если бы в веществе был ферромагнитный порядок. Наличие ферромагнетизма также подтверждается гистерезисом на кривых  $M(H)$ , в целом линейных и свойственных антиферромагнетикам (рис. 6, б и 7, б). В антиферромагнетиках зависимость  $M(H)$  в не очень



**Таблица 4.** Сводные магнитные данные по  $T_N$  для всех образцов, исходных и отожженных в вакууме при  $650^\circ\text{C}$ 

Sample	Sr50, before annealing	Sr33, before annealing	Sr50, before annealing	Sr33, before annealing
$T_N$ , К	233	385	404	580

сильных магнитных полях (сильные магнитные поля разрушают антиферромагнитный порядок) имеет линейный вид. Это находится в хорошем согласии с данными [27].

Сводные данные по  $T_N$  для всех образцов, исходных и отожженных в вакууме при  $650^\circ\text{C}$ , представлены в табл. 4.

Как показано выше, по мере увеличения ионного замещения  $La^{3+}$  на  $Sr^{2+}$  растет доля  $Fe^{4+}$  в смеси из ионов  $Fe^{4+}$  и  $Fe^{3+}$ , что приводит к росту числа каналов ферромагнитного взаимодействия, обусловленного двойным обменом  $Fe^{4+}-Fe^{3+}$  [28], и уменьшению числа каналов антиферромагнитного обмена  $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ . Таким образом, рост числа ионов Sr приводит к перераспределению вкладов ферро — ( $J_F$ ) и антиферромагнитного ( $J_{AF}$ ) каналов в результирующий обмен и смещает баланс в сторону ослабления антиферромагнетизма. Это и находит отражение в понижении температуры магнитного упорядочения  $T_N$  с 385 К (образец Sr33, рис. 8, *a*) до 233 К (образец Sr50, рис. 6, *a*) с ростом количества Sr.

На рис. 8 и 9 приведены кривые  $M(T)$ , измеренные в режимах ZFC и FC, и  $M(H)$  образцов Sr50 и Sr33 после вакуумного отжига при  $650^\circ\text{C}$ . В целом характер этих кривых аналогичен тому, что наблюдалось в исходных образцах. Данные для образца Sr50 взяты из нашей работы [29].

Но при вакуумном отжиге происходят некоторые изменения. Температура  $T_N$ , соответствующая точке перегиба и расходимости кривых FC–ZFC заметно превосходит комнатную в образце Sr50 и значительно выше 400 К в образце Sr33 (рис. 9, *a*). Это означает, что отжиг приводит к существенному возрастанию  $T_N$  в Sr50 и Sr33, которые при комнатной температуре (образец Sr50) и при температуре 400 К (образец Sr33) остаются все еще в магнитоупорядоченном состоянии, описываемом вблизи температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние функцией  $M(T) \sim (T_1 - T)^\beta$  с  $T_N \approx 404$  К образца Sr50 (рис. 8, *a*) и  $T_N \approx 580$  К образца Sr33 (рис. 9, *a*). Этот факт подтверждается наличием петель магнитного гистерезиса при комнатной температуре для образца Sr50 (рис. 8, *b*) и при температуре 400 К для образца Sr33 (рис. 9, *b*).

Как указано выше, при вакуумном отжиге в кристаллической решетке происходит два взаимосвязанных процесса: ион кислорода удаляется с образованием вакансий, валентное состояние ионов железа изменяется с  $4+$  на  $3+$ . С ростом температуры отжига происходит перераспределение вкладов ионов  $Fe^{3+}$  с различным

локальным окружением. Вклад ионов  $Fe^{3+}$  со всеми шестью обменными связями  $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$  значительно увеличивается для отожженных при  $650^\circ\text{C}$  в вакууме образцов по сравнению с исходными образцами: с 12% до  $\sim 60\%$  для образца Sr50 и с 18% до 70% для образца Sr33. Это приводит к перераспределению вкладов ферро — ( $J_F$ ) и антиферромагнитного ( $J_{AF}$ ) каналов в результирующий обмен, смещению баланса в сторону усиления антиферромагнетизма и заметному росту температуры Нееля  $T_N$ . Уменьшаются ширины петель магнитного гистерезиса и величины намагниченности (рис. 8, *b* и 9, *b*).

## 4. Заключение

Анализ полученных экспериментальных данных по замещенным ферритам лантана  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$  ( $x = 0.33, 0.50$ ) позволяет сделать следующие выводы.

— С ростом концентрации Sr как в исходных, так и в отожженных при  $650^\circ\text{C}$  образцах уменьшается объем элементарной ячейки, но в отожженных образцах это уменьшение слабее.

— Число ионов  $Fe^{4+}$  в исходных образцах растет линейно с увеличением концентрации Sr.

— С ростом концентрации Sr число кислородных вакансий в отожженных при  $650^\circ\text{C}$  образцах растет быстрее, чем в исходных образцах.

— В исходных образцах большая часть ионов  $Fe^{3+}$  ( $\sim 40\%$  для образца Sr33 и  $\sim 35\%$  для образца Sr50) имеет в своем локальном окружении один или два дефекта — оборванную или ослабленную связь. В отожженных при  $650^\circ\text{C}$  образцах преобладают ионы  $Fe^{3+}$  ( $\sim 70\%$  для Sr33 и  $\sim 60\%$  для Sr50), имеющие октаэдрическое кислородное окружение, т.е. все шесть сверхобменных связей.

— Из магнитных измерений определены температуры Нееля  $T_N$ . Показано, что по сравнению с исходными образцами перераспределение при вакуумном отжиге вкладов ионов  $Fe^{3+}$  с различным локальным окружением приводит к изменению соотношения  $J_F/J_{AF}$ , смещению баланса в сторону усиления антиферромагнетизма и заметному росту температуры Нееля  $T_N$ , а также уменьшению ширины петель магнитного гистерезиса и величины намагниченности.

— Магнитные измерения показывают хорошую корреляцию с рентгеновскими и мессбауэровскими данными.

## Благодарности

Авторы благодарны Центру коллективного пользования научным оборудованием ИФТТ РАН за предоставленные экспериментальные возможности для проведения структурных исследований.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственных заданий Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН (рег. номер 124013100858-3) и Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] 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).
- [2] J. Faye, A. Bayleta, M. Trentesauxb, S. Royera, F. Dumeignil, D. Duprez, S. Valange. Appl. Catal. B Environ **126**, 134 (2012).
- [3] E.K. Abdel-Khalek, D.A. Rayan. Ahmed. A. Askar, M.I.A. Abdel Maksoud, H.H. El-Bahnasawy. J. Sol-Gel Sci. and Technology **97**, 27 (2021).
- [4] 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).
- [5] В.Д. Седых, О.Г. Рыбченко, А.Н. Некрасов, И.Е. Конева, В.И. Кулаков. ФТТ **61**, 6, 1162 (2019).
- [6] В.Д. Седых, О.Г. Рыбченко, Э.В. Суворов, А.И. Иванов, В.И. Кулаков. ФТТ **62**, 10, 1698 (2020).
- [7] В.Д. Седых, О.Г. Рыбченко, Н.В. Барковский, А.И. Иванов, В.И. Кулаков. ФТТ **63**, 10, 1648 (2021).
- [8] O.I. Barkalov, S.V. Zaitsev, V.D. Sedykh. Solid State Commun. **354**, 114912 (2022).
- [9] 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).
- [10] В.Д. Седых, В.С. Русаков, Т.В. Губайдулина. ФТТ **65**, 4, 629 (2023).
- [11] В.Д. Седых, В.С. Русаков, Т.В. Губайдулина, О.Г. Рыбченко, В.И. Кулаков. ФММ **124**, 2, 161 (2023).
- [12] V. Sedykh, V. Rusakov, O. Rybchenko, A. Gapochka, K. Gavrilicheva, O. Barkalov, S. Zaitsev, V. Kulakov. Ceramics Intern. **49**, 15, 25640 (2023).
- [13] J.B. Goodenough. In Progress in Solid State Chemistry, edited by H. Reiss, Pergamon, London (1971), Vol. 5, p. 145.
- [14] J.B. Goodenough. In Magnetism and Chemical Bond, edited by F. Albert Cotton, Interscience, London (1963), Vol. 1, p. 154.
- [15] J. Grenier, N. Ea, M. Pouchard, M.M. Abou-Sekkina. Mater. Res. Bull. **19**, 1301 (1984).
- [16] P.D. Battle, N.C. Gibb, S. Nixon. J. Solid State Chem. **79**, 75 (1989).
- [17] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. AIP Conf. Proc., **1489**, 178 (2012).
- [18] R.D. Shannon. Acta Cryst. **A32**, 767 (1976).
- [19] P.D. Battle, T.C. Gibb, S. Nixon. J. Solid State Chem. **77**, 124 (1988).
- [20] G. Li, L. Li, M. Zhao. Phys. Stat. Sol. B **197**, 165 (1996).
- [21] Y. Shin, K.-Y. Doh, S.H. Kim, J.H. Lee, H. Bae, S.-J. Song, D. Lee. J. Mater. Chem. A **8**, 4784 (2020).
- [22] G.A. Sawatzky, F. van der Woude. J. Phys. Colloq. **35**, 47 (1974).
- [23] В.И. Николаев, В.С. Русаков. Мессбауэровские исследования ферритов, — М: Изд-во Моск. Ун-та, Москва (1985). 224 с.
- [24] T.M. Rearick, G.L. Catchen, J.M. Adams. Phys. Rev. B **48** (1993) 224–238.
- [25] P.K. Gallagher, J.B. MacChesney, D.N.E. Buchanan. J. Chem. Phys. **41** (1964) 2429–2434.
- [26] J. Blasco, B. Aznar, J. García, G. Subias, J. Herrero-Martín, J. Stankiewicz. Phys. Rev. B **77** (5), (2008).
- [27] U. Shimony, J.M. Knudsen. Phys. Rev. **144** (1), 361 (1966).
- [28] I. Zvereva, T. Pavlova, V. Pantchuk, V. Semenov, Y. Breard, J. Choisnet. Chimica Techno Acta **1**, 46 (2016).
- [29] А.И. Дмитриев, С.В. Зайцев, М.С. Дмитриева, О.Г. Рыбченко, В.Д. Седых. ФТТ **66**, 3, 386 (2024).

Редактор К.В. Емцев